

**Einfluss von Mikrostruktur, Fremdphasen und Porosität
auf die thermoelektrischen Eigenschaften
von nanokristallinem Diamant und Zinkoxid
aus Gasphasensynthesen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Markus Engenhorst

aus

Bocholt

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Roland Schmechel

Gutachter: Prof. Dr. sc. techn. Daniel Erni

Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2016

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis.....	xiii
Eigene Veröffentlichungen	xvii
Danksagung	xix
1 Einleitung.....	1
1.1 Nanostrukturierung, Materialwahl und Gasphasensynthese	2
1.2 Vergleichbarkeit von Diamant und Zinkoxid	3
1.3 Ziele der Arbeit.....	4
2 Grundlagen zur Thermoelektrik.....	7
2.1 Elektrische Leitfähigkeit.....	7
2.2 Seebeck-Effekt	11
2.3 Leistungsfaktor: Jonker-Analyse und Ioffe-Diagramm.....	14
2.4 Wärmeleitfähigkeit.....	16
2.5 Einflüsse isolierender Volumenanteile	18
2.5.1 Einflüsse auf den Seebeck-Koeffizienten.....	19
2.5.2 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit	20
2.5.3 Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit	21
2.5.4 Einflüsse auf die spezifische Wärmekapazität.....	22
2.6 Einflüsse der Mikrostruktur	22
2.6.1 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit	22
2.6.2 Einflüsse auf den Seebeck-Koeffizienten.....	24
2.6.3 Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit	27

2.6.4	Einflüsse auf die spezifische Wärmekapazität	28
2.7	Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl	29
3	Materialeigenschaften: Diamant	33
3.1	Dotierung und Löslichkeitsgrenze.....	34
3.2	Kornwachstum	35
3.3	Borverteilung und Fremdphasen.....	37
3.4	Dichte	38
3.5	Spezifische Wärmekapazität	38
3.6	Thermische Stabilität	39
3.7	Thermoelektrische Eigenschaften	40
4	Materialeigenschaften: Zinkoxid.....	43
4.1	Dotierung und Löslichkeitsgrenze.....	44
4.2	Kornwachstum und Verdichtung	45
4.3	Aluminiumverteilung und Präzipitation der Fremdphase.....	46
4.4	Reindichte des gemischten Systems.....	48
4.5	Spezifische Wärmekapazität	49
4.6	Thermische Stabilität	50
4.7	Atmosphärenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.....	52
4.8	Thermoelektrische Eigenschaften	53
5	Experimentelle Methoden	57
5.1	Herstellung nanokristalliner Diamantfolien	57
5.1.1	Chemische Gasphasenabscheidung.....	58
5.1.2	Vorbereitung von Folienstücken für die Charakterisierung	60
5.2	Herstellung nanokristalliner Zinkoxidproben	61
5.2.1	Synthese der Nanopartikel	62
5.2.2	Verdichtung der Nanopartikel	63
5.2.3	Vorbereitung von Probenstücken für die Charakterisierung	64
5.2.4	Thermische Nachbehandlung	65
5.3	Dichtebestimmung und Berechnung von Porosität	66
5.3.1	Ermittlung der Rohdichte.....	66
5.3.2	Ermittlung der Dichte nach dem Archimedischen Prinzip	66
5.3.3	Berechnung der offenen und der geschlossenen Porosität.....	67

5.4	Charakterisierung von Mikrostruktur und Zusammensetzung	68
5.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	68
5.4.2	Röntgendiffraktometrie	69
5.4.3	Raman-Spektroskopie	69
5.4.4	Glimmentladungsspektroskopie	70
5.5	Untersuchung der thermischen Stabilität	70
5.6	Messung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten	71
5.6.1	Seebeck-Koeffizient.....	72
5.6.2	Elektrische Leitfähigkeit.....	79
5.6.3	Temperaturleitfähigkeit.....	81
5.6.4	Spezifische Wärmekapazität	93
5.6.5	Messabweichungen	94
6	Ergebnisse und Diskussion: Diamant.....	105
6.1	Chemische und strukturelle Eigenschaften der Folien	105
6.1.1	Mikrostruktur.....	105
6.1.2	Chemische Zusammensetzung.....	108
6.1.3	Dichte.....	111
6.2	Thermische Stabilität	111
6.3	Thermoelektrische Eigenschaften	113
6.3.1	Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerdichte	113
6.3.2	Elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit.....	116
6.3.3	Leistungsfaktor und Jonker-Analyse	122
6.3.4	Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit	124
6.3.5	Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl	127
7	Ergebnisse und Diskussion: Zinkoxid	131
7.1	Mikrostruktur der Nanopartikel.....	131
7.2	Verdichtung des nanopartikulären Pulvers.....	133
7.3	Mikrostruktur der verdichteten Proben	136
7.4	Thermische Stabilität verdichteter Probekörper	139
7.5	Thermoelektrische Eigenschaften	144
7.5.1	Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerdichte	144
7.5.2	Elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit.....	150

7.5.3	Leistungsfaktor und Jonker-Analyse.....	158
7.5.4	Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit	160
7.5.5	Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl.....	163
7.6	Thermische Nachbehandlung	164
7.6.1	Veränderung der Rohdichte	166
7.6.2	Veränderung des Ladungsträgertransports.....	167
7.6.3	Veränderung unter Dauerbehandlung.....	170
8	Zusammenfassung und Ausblick	173
8.1	Zusammenfassung	173
8.1.1	Diamant als thermoelektrisches Wandlermaterial.....	173
8.1.2	Zinkoxid als thermoelektrisches Wandlermaterial	174
8.1.3	Diamant als Referenzmaterial für Zinkoxid	176
8.2	Ausblick.....	176
8.2.1	Optimierungsvorschläge zur Herstellung von Diamant.....	176
8.2.2	Optimierungsvorschläge zur Herstellung von Zinkoxid	177
	Literaturverzeichnis.....	179
Anhang A	Phasenanteile im System Zn–O–Al.....	199
Anhang B	Datenbearbeitung Massenspektrometrie	203

Abbildungsverzeichnis

2.1	Abhängigkeit des Leistungsfaktors von der elektrischen Leitfähigkeit und sein maximaler Wert nach Jonker und Ioffe	16
2.2	Einfluss von Porosität auf die spezifische Wärmekapazität von Zinkoxid.....	22
2.3	Einfluss von Porosität auf die Temperaturleitfähigkeit von Zinkoxid.....	27
3.1	Spezifische Wärmekapazität von Diamant und Graphit in der Literatur.....	39
4.1	Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht.....	44
4.2	Volumenanteile der Phasen im System Zn–O–Al	48
4.3	Reindichte des Systems Zn–O–Al.....	49
4.4	Spezifische Wärmekapazität von Zinkoxid und Zinkaluminat in der Literatur	50
4.5	Literaturdaten zum thermoelektrischen Transport in aluminiumdotiertem Zinkoxid (Gütezahlen, Ladungsträgerbeweglichkeiten, Energiebarrieren, effektive Zustandsdichtemassen)	54
5.1	Schema eines zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit vorbereiteten Folienstücks aus Diamant	60
5.2	Prozessparameter bei der Verdichtung von Zinkoxid-Nanopartikeln mittels stromaktivierter, druckassistierter Verdichtung.....	64
5.3	Schema der Komponenten des Messgeräts zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.....	72
5.4	Verschaltung zur Messung der Temperaturen und der Temperaturdifferenz für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.....	74
5.5	Verschaltung zur Messung der Thermospannung für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten	74
5.6	Beispielhafte Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.....	76

5.7	Thermospannungen und Seebeck-Koeffizienten verschiedener Thermoelementtypen.....	77
5.8	Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit an dünnen Folien	78
5.9	Verschaltung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit	79
5.10	Probenhalter zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Diamantfolien.....	85
5.11	Detektorsignale bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit dünner Folien	90
5.12	Radiale Temperaturleitfähigkeit von Aluminiumoxid und von ausgesuchten Diamantfolien in Abhängigkeit der Temperatur	92
6.1	Diamant: Elektronenmikroskopische Aufnahmen und Korngrößen	106
6.2	Diamant: Röntgendiffraktogramme.....	107
6.3	Diamant: Raman-Spektren.....	109
6.4	Diamant: Stoffmengenanteile an Bor in den Folien	110
6.5	Diamant: Thermische Stabilität der Folien	112
6.6	Diamant: Seebeck-Koeffizienten, Ladungsträgerdichten und Dotiereffizienzen	114
6.7	Diamant: Verhältnis von Ladungsträgern und Raman-aktiven Boratomen	115
6.8	Diamant: Elektrische Leitfähigkeiten und Ladungsträgerbeweglichkeiten.....	116
6.9	Diamant: Einfluss der Temperatur auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie daraus berechnete Reduktionsfaktoren und konstante Streubeiträge	119
6.10	Diamant: Leistungsfaktoren sowie Darstellung des Zusammenhangs zwischen Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten nach Jonker.....	123
6.11	Diamant: Spezifische Wärmekapazitäten laut Differenzkalorimetrie	125
6.12	Diamant: Wärmeleitfähigkeiten.....	126
6.13	Diamant: Dimensionslose thermoelektrische Gütezahlen	128
7.1	Zinkoxid: Rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Nanopartikel.....	131
7.2	Zinkoxid: Röntgendiffraktogramme der Nanopartikel und durch Rietveld-Verfeinerung ermittelte Korngröße der Partikel.....	132
7.3	Zinkoxid: Prozessparameter bei der stromaktivierten, druckassistierten Verdichtung	133
7.4	Zinkoxid: Rohdichte und Archimedes-Dichte	134
7.5	Zinkoxid: Volumenanteil offener und geschlossener Poren	135

7.6	Zinkoxid: Röntgendiffraktogramme der verdichteten Proben	136
7.7	Zinkoxid: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der verdichteten Proben	138
7.8	Zinkoxid: Simultane thermische Analyse bei erstmaliger und wiederholter thermischer Behandlung	141
7.9	Zinkoxid: Entwicklung des Seebeck-Koeffizienten bei erstmaliger thermischer Behandlung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit	145
7.10	Zinkoxid: Seebeck-Koeffizienten und Ladungsträgerdichten der dotierten Proben	147
7.11	Zinkoxid: Seebeck-Koeffizienten bei 200 °C und temperaturunabhängiger Beitrag in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil	149
7.12	Zinkoxid: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit bei erstmaliger thermischer Behandlung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit	151
7.13	Zinkoxid: Elektrische Leitfähigkeiten der dotierten Proben	152
7.14	Zinkoxid: Beweglichkeiten der Ladungsträger in der leitfähigen Phase.....	154
7.15	Zinkoxid: Einfluss der Temperatur auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten in der leitfähigen Phase, konstante Streubeiträge und effektive Korngrößen	155
7.16	Zinkoxid: Leistungsfaktoren und Darstellung des Zusammenhangs zwischen Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten nach Jonker.....	159
7.17	Zinkoxid: Spezifische Wärmekapazitäten laut Differenzkalorimetrie	161
7.18	Zinkoxid: Wärmeleitfähigkeiten der dotierten Proben	162
7.19	Zinkoxid: Dimensionslose thermoelektrische Gütezahlen	164
7.20	Zinkoxid: Rohdichten nach dem Stromsintern und nach sukzessiver rascher thermischer Behandlung.....	166
7.21	Zinkoxid: Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten nach dem Stromsintern und nach sukzessiver rascher thermischer Behandlung.....	167
7.22	Zinkoxid: Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten nach dem Stromsintern und nach sukzessiver rascher thermischer Behandlung in der Darstellung nach Jonker	169
7.23	Zinkoxid: <i>In situ</i> Messung der elektrischen Transportkoeffizienten während thermischer Dauerbehandlung.....	171

Tabellenverzeichnis

5.1	Parameter zur Herstellung der Diamantfolien.....	59
7.1	Mögliche Fragmente bei der Massenspektrometrie während der erstmaligen thermischen Behandlung von Zinkoxid	142
A.1	Anteile der Spinellphase im System Zn–O–Al	202
B.1	Parameter zur Bearbeitung der Daten aus der Massenspektrometrie während der erstmaligen thermischen Behandlung von Zinkoxid	204

Abkürzungsverzeichnis

CAPAD	Stromaktivierte, druckassistierte Verdichtung, engl. <i>current-activated, pressure-assisted densification</i>
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>chemical vapor deposition</i>
CVS	Chemische Gasphasensynthese, engl. <i>chemical vapor synthesis</i>
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. <i>dynamic scanning calorimetry</i>
g0D	Geladener Punktdefekt
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie, engl. <i>glow discharge optical emission spectroscopy</i>
gKG	Geladene Korngrenze
HFCVD	Heißdraht-CVD, engl. <i>hot filament CVD</i>
HPHT	Hochdruck-Hochtemperatur, engl. <i>high pressure, high temperature</i>
MS	Massenspektrometrie
n0D	Neutraler Punktdefekt
n1D	Neutraler Liniendefekt
n2D	Neutraler Flächendefekt
n3D	Neutraler Volumendefekt
nKG	Neutrale Korngrenze
QMW	Quadratischer Mittelwert
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTA	Rasche thermische Behandlung, engl. <i>rapid thermal annealing</i>
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
STA	Simultane thermische Analyse (DSC, TGA und MS)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMB	Trimethylborat

UNCD	Ultrananokristalliner Diamant
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. <i>X-ray diffractometry</i>

Symbolverzeichnis

Physikalische Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert in SI-Einheiten und in häufig verwendeten Einheiten
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
m_0	Ruhemasse des Elektrons	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Weitere Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheiten und häufig verwendete Einheiten
A	Inhalt einer von einem elektrischen Strom oder Wärmestrom senkrecht durchflossenen Querschnittsfläche	1 m^2 $= 10^6 \text{ mm}^2$
A^*	Effektive Richardson-Konstante	$1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-2}$
A^{**}	Reduzierte effektive Richardson-Konstante	$1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-2}$
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 10^{-3} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
c_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 10^{-3} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
C	Volumetrische Wärmekapazität	$1 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
d	Mittlerer Korndurchmesser	1 m $= 10^9 \text{ nm}$
$\vec{\mathcal{E}}$	Elektrische Feldstärke	1 V m^{-1}
\vec{e}_x	Einheitsvektor in x -Richtung	1
E_B	Energetische Lage der Leitungs- oder Valenzbandkante in einer Korngrenze	1 J $= 6,242 \cdot 10^{21} \text{ meV}$
E_C	Energetische Lage der Leitungsbandkante	siehe E_B

E_F	Energetische Lage des Fermi-Niveaus	siehe E_B
E_V	Energetische Lage der Valenzbandkante	siehe E_B
ΔE_A	Aktivierungsenergie	1 J = $6,242 \cdot 10^{21}$ meV
ΔE_B	Höhe der Energiebarriere in einer Korngrenze	siehe ΔE_A
ΔE_F	Auf die Leitungs- bzw. Valenzbandkante bezogene Energie des Fermi-Niveaus	siehe ΔE_A
F_G	Gewichtskraft	1 N
G	Transportkoeffizient in der Jonker-Analyse	1
I	Elektrische Stromstärke	1 A
I_0	Modifizierte Bessel-Funktion erster Art und nullter Ordnung	1
\vec{J}	Elektrische Stromdichte	1 A m ⁻²
\vec{J}_Q	Wärmestromdichte	1 W m ⁻²
k	Koeffizient zur Beschreibung des Wärmeverlusts nach Cowan bei der Laserflash-Methode	1
l	Abstand zwischen zwei ausgezeichneten parallelen Flächen; insbesondere: Abstand der von den beiden Sonden-thermoelementen kontaktierten Äquipotentialflächen bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit oder Dicke des Probekörpers in axialer Richtung bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit	1 m = 10^3 mm
L	Lorenz-Zahl	1 V ² K ⁻²
m	Masse	1 kg = 10^3 g = 10^6 mg
m^*	Effektive Zustandsdichtemasse	1 kg
m/q	Masse-zu-Ladung-Verhältnis in der Massenspektrometrie (konventionsgemäß einheitenlos bei Angabe der Masse in atomaren Masseneinheiten (u) und der Ladung in Einheiten der Elementarladung)	1
M_i	Molare Masse des Elements i oder einer Formeleinheit der Phase i	1 kg mol ⁻¹ = 10^3 g mol ⁻¹
\bar{M}	Auf eine einatomige Basis gemittelte molare Masse einer Formeleinheit (Summe der molaren Massen aller Atome in der Formeleinheit dividiert durch die Anzahl der Atome)	1 kg mol ⁻¹ = 10^3 g mol ⁻¹

n	Dichte freier Ladungsträger im leitfähigen Volumenanteil	1 m^{-3} $= 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$
\bar{n}	Mittlere Dichte freier Ladungsträger in einem porösen Festkörper	1 m^{-3} $= 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$
n_i	Stoffmenge des Elements, der Phase bzw. der Formeleinheit i	1 mol
N^*	Effektive Zustandsdichte im Valenz- bzw. Leitungsband	1 m^{-3} $= 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$
q	Elektrische Ladung eines Ladungsträgers	1 C
Q	Wärme	1 J
R	Elektrischer Widerstand	1 Ω
r_0	Radius der vom Laserpuls bestrahlten Fläche bei der Messung der radialen Temperaturleitfähigkeit von Folien	1 m $= 10^3 \text{ mm}$
r_2	Mittlerer Radius der ringförmigen Öffnung im Deckel des Probenhalters zur Messung der radialen Temperaturleitfähigkeit von Folien	1 m $= 10^3 \text{ mm}$
t	Zeit	1 s $= 60^{-1} \text{ min}$ $= 3600^{-1} \text{ h}$
T	Temperatur	1 K bzw. 1°C
u	Proportionalitätskonstante zur Anpassung des Detektorsignals bei der Laserflash-Methode	1 V
U	Elektrische Spannung	1 V
\bar{v}	Mittlere Driftgeschwindigkeit eines Ladungsträgers	1 m s^{-1}
\bar{v}_p	Mittlere Geschwindigkeit eines Phonons	1 m s^{-1}
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im Raman-Spektrum	1 m^{-1} $= 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
w_i	Massenanteil der Phase i	1 $= 100 \text{ wt}\%$
x	Ortskoordinate in radialer Richtung	1 m $= 10^3 \text{ mm}$
y	Ortskoordinate in axialer Richtung	1 m $= 10^3 \text{ mm}$
zT	Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl	1
α	Seebeck-Koeffizient	1 V K^{-1} $= 10^6 \mu\text{V K}^{-1}$

$\alpha^2 \sigma$	Leistungsfaktor	$1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ $= 10^3 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$
β	Reduktionsfaktor der effektiven Richardson-Konstante	1 $= 100\%$
κ	Wärmeleitfähigkeit	$1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
κ_e	Wärmeleitfähigkeitsbeitrag von Ladungsträgern	$1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
κ_p	Wärmeleitfähigkeitsbeitrag von Phononen	$1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
λ	Temperaturleitfähigkeit	$1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $= 10^6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
λ_{\perp}	Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung	$1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $= 10^6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
μ	Mittlere Ladungsträgerbeweglichkeit	$1 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $= 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator	
Φ	Elektrisches Potential	1 V
φ_i	Volumenanteil der Phase i	1 $= 100 \text{ vol}\%$
ρ	Rohdichte	1 kg m^{-3} $= 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$
$\rho_{\text{Archimedes}}$	Archimedes-Dichte	1 kg m^{-3} $= 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$
ρ_i	Reindichte der Phase i	1 kg m^{-3} $= 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$
$\rho_{\text{theoretisch}}$	Reindichte eines ein- oder mehrphasigen Feststoffs	
σ	Elektrische Leitfähigkeit	1 S m^{-1}
$\ln \sigma_0$	Abszissenabschnitt im Jonker-Diagramm	1
τ	Relaxationszeit von Ladungsträgern	1 s
τ_p	Relaxationszeit von Phononen	1 s
θ	Beugungswinkel bei der Röntgendiffraktometrie	1°
Θ	Zeitlicher Verlauf des normierten Temperaturanstiegs der vom IR-Detektor beobachteten Fläche des Probekörpers bei der Laserflash-Methode	1
χ_i	Stoffmengenanteil des Elements bzw. der Phase i; relative Ladungsträgerdichte für i = Ladungsträger	1 $= 100 \text{ at}\%$ bzw. $100 \text{ mol}\%$

Eigene Veröffentlichungen

Im Folgenden sind Publikationsaktivitäten aufgeführt, aus denen Ergebnisse in diese Dissertation eingeflossen sind.

Fachartikel

- [1] Engenhorst, M.; Fecher, J.; Notthoff, C.; Schierning, G.; Schmechel, R.; Rosiwal, S. M.: „Thermoelectric Transport Properties of Boron-doped Nanocrystalline Diamond Foils“. *Carbon* **81** (2015), S. 650 – 662.
- [2] Gautam, D.; Engenhorst, M.; Schilling, C.; Schierning, G.; Schmechel, R.; Winterer, M.: „Thermoelectric Properties of Pulsed Current Sintered Nanocrystalline Al-doped ZnO by Chemical Vapour Synthesis“. *J. Mater. Chem. A* **3**:1 (2015), S. 189 – 197.
- [3] Schierning, G.; Theissmann, R.; Stein, N.; Petermann, N.; Becker, A.; Engenhorst, M.; Kessler, V.; Geller, M.; Beckel, A.; Wiggers, H.; Schmechel, R.: „Role of Oxygen on Microstructure and Thermoelectric Properties of Silicon Nanocomposites“. *J. Appl. Phys.* **110**:11 (2011), S. 113515.
- [4] Kessler, V.; Dehnen, M.; Chavez, R.; Engenhorst, M.; Stoetzel, J.; Petermann, N.; Hesse, K.; Hülser, T.; Spree, M.; Stiewe, C.; Ziolkowski, P.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Fabrication of High-Temperature-Stable Thermoelectric Generator Modules Based on Nanocrystalline Silicon“. *J. Electron. Mater.* **43**:5 (2014), S. 1389 – 1396.
- [5] Becker, A.; Angst, S.; Schmitz, A.; Engenhorst, M.; Stoetzel, J.; Gautam, D.; Wiggers, H.; Wolf, D. E.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „The Effect of Peltier Heat During Current Activated Densification“. *Appl. Phys. Lett.* **101**:1 (2012), S. 13113.
- [6] Schulz, S.; Heimann, S.; Friedrich, J.; Engenhorst, M.; Schierning, G.; Assenmacher, W.: „Synthesis of Hexagonal Sb₂Te₃ Nanoplates by Thermal Decomposition of the Single-Source Precursor (Et₂Sb)₂Te“. *Chem. Mater.* **24**:11 (2012), S. 2228 – 2234.
- [7] Fellingner, T.-P.; Su, D. S.; Engenhorst, M.; Gautam, D.; Schlögl, R.; Antonietti, M.: „Thermolytic Synthesis of Graphitic Boron Carbon Nitride from an Ionic Liquid Precursor: Mechanism, Structure Analysis and Electronic Properties“. *J. Mater. Chem.* **22**:45 (2012), S. 23996 – 24005.

Konferenzbeiträge

- [8] Engenhorst, M.; Gautam, D.; Schilling, C.; Winterer, M.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Impact of Rapid Thermal Annealing on Thermoelectric Properties of Bulk Nanostructured Zinc Oxide“. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1543** (2013), S. 99 – 104.
- [a] Engenhorst, M.; Sela, P.; Wöhr, N.; Buck, V.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Thermoelectric Performance of Nanocrystalline Diamond“. Vortrag auf der *Frühjahrstagung der Mater. Res. Soc.*, San Francisco, CA, Vereinigte Staaten von Amerika, 03.04.2013.
- [b] Engenhorst, M.; Kessler, V.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Nanoenergietechnik: Thermoelektrik-Forschung an der Universität Duisburg-Essen“. Vortrag auf dem *5. Wissenschaftsforum Mobilität: Radikale Innovationen für die Mobilität von morgen*, Duisburg, Deutschland, 18.06.2013.
- [c] Kessler, V.; Dehnen, M.; Chavez, R.; Engenhorst, M.; Stoetzel, J.; Petermann, N.; Hesse, K.; Hülser, T.; Spree, M.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Electrical Contact Resistance of Electroless Nickel to Nanocrystalline Silicon and the Fabrication of a Thermoelectric Generator“. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1553** (2013), S. 13 – 18.
- [d] Chavez, R.; Becker, A.; Kessler, V.; Engenhorst, M.; Petermann, N.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „A New Thermoelectric Concept Using Large Area PN Junctions“. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1543** (2013), S. 3 – 8.

Die Veröffentlichungen [1 – 8] werden im Rahmen der Arbeit zitiert und mit gleicher Nummerierung im Literaturverzeichnis aufgeführt. Die Beiträge [a – d] werden nicht zitiert.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen Doktoreltern Roland Schmechel und Gabi Schierning bedanken. Ihr habt mir die Gelegenheit gegeben, die spannenden Welten der nanokristallinen Festkörper und der Hochtemperatur-Messtechnik kennenzulernen. Roland, Du hast mich dazu inspiriert und darin bestärkt, gerade an den schwierigsten Stellen nicht lockerzulassen. Gabi, von Deinem Teamgeist, von Deiner Offenheit für neue Ideen und von Deinem Blick aufs große Ganze habe ich sehr viel gelernt.

Vielen Dank an Herrn Professor Daniel Erni für die Übernahme des Zweitgutachtens und an die Herren Professoren Holger Hirsch, Holger Vogt und Stefan van Waasen für ihre Mitwirkung in meinem Promotionsverfahren!

Claudia Busch, danke für Deine unermüdliche Unterstützung, das engagierte Auffinden suboptimaler Formulierungen in dieser Arbeit und für Deine gute Freundschaft!

Victor Kessler und André Becker haben mir zur Einsicht verholfen, dass Modelle und Gleichungen zur Interpretation experimenteller Daten durchaus nützlich sein können. Euch und den weiteren Mitgliedern der Thermoelektrikgruppe danke ich für viele fachliche Diskussionen und unterhaltsame Stunden im Labor, auf Reisen oder beim Grillen: Ruben Chavez, Julia Stötzel, Franziska Maculewicz, Niklas Stein und Martin Fendrich sowie, im erweiterten Kreis, Nils Petermann.

Dennis Kiesler und Martin Dehnen sei für die loyale Gesellschaft beim Mittagessen und den erhellenden Meinungsaustausch gedankt. Spieleabende mit mehrgängigen Menüs gibt es wohl nur bei Dir, Dennis. Mit den weiteren Kolleginnen und Kollegen im Fachgebiet Nanostrukturtechnik verbrachte ich ebenfalls gern Zeit über Tag oder bei Aktivitäten nach Feierabend: Lucas Bitzer, Miriam Engel, Martin Meseth, Matthias Caninenberg, Niels Benson, Gregor Kotalczyk, Thore Rosenberger, Matthias Stein, Simon Bubel und Ralf Theissmann.

Felix Bense, Christoph Kleinert, Heidi Giesen, Dagmar Kamin-Düster, Andreas Trampe und Klaus Kubernus-Perscheid leisteten großartige technische und administrative Unterstützung

im Fachgebiet; Frau Bröckels und Frau Eilers taten dies im Abteilungssekretariat bzw. in der Personalverwaltung – vielen Dank!

Bei meinen Kooperationspartnern Jonas Fecher, Tim Fellingner, Devendraprakash Gautam, Christian Notthoff und Nicolas Wöhrle bedanke ich mich für die sehr gute Kommunikation, den schnellen Daten- und Proben transfer und die intensiven, offenen Diskussionen.

Karlheinz Hesse half stets kurzfristig, Thermoelemente davon zu überzeugen, dass sie als Paar besser funktionieren – danke für Deine guten Argumente!

Ohne die Motivation und Starthilfe von Peter Schoderböck und André Lindemann hätte ich mir nicht zugetraut, radiale Temperaturleitfähigkeiten dünner Festkörper mittels der Laserflash-Methode zu messen. Ohne die Unterstützung von Felix Schmidt wäre die spezielle Datenverarbeitung noch viel mühseliger. Für Ihre bzw. Deine Mitwirkung bin ich sehr dankbar!

Für den äußerst zuverlässigen Einsatz im Labor bedanke ich mich bei den Studenten Max Frei, Paul Sela, Timo Fromm und Erik Verheyen.

Meine Tenniskolleginnen und -kollegen beim DSC Preußen gaben mir immer wieder Anlass, dem Labor- und Büroalltag zu entfliehen und mit neuer Geisteskraft zurückzukehren. Eure regelmäßigen Fragen nach dem Fortschritt meiner Arbeit, aber auch das ernsthafte Interesse räumlich entfernter Freunde aus Schul- und Studienzeiten spornten mich kontinuierlich an. Liebe Freunde – danke Euch!

Besonders herzlich danke ich meinen Eltern Luise und Bernhard, meiner Schwester Sandra und meinem Bruder Thomas mit Anna und Jan für ihre bedingungslose Unterstützung, ihr Vertrauen und ihre Aufmunterung!

1 Einleitung

Der Klimawandel hat weitreichende Folgen für Mensch und Umwelt [9]. Daher gibt es zahlreiche Anstrengungen den Temperaturanstieg zu limitieren. Eine der vielfältigen, von den Vereinten Nationen angestrebten Maßnahmen ist die effizientere Nutzung von Energie im industriellen Sektor [10], der in 2011 fast ein Drittel des weltweiten Endenergiebedarfs hatte [10, 11]. Von diesem Drittel wird wiederum die Hälfte durch fünf besonders energieintensive Zweige beansprucht [10, 11], die in der Mehrzahl hohe Prozesstemperaturen verwenden. Unter Einsatz der modernsten verfügbaren Technologien wird das Energieeinsparpotential beispielsweise in der Eisen- und Stahlverarbeitung auf 21% und in der Chemieindustrie auf 24% geschätzt [10, 12].

Eine der Technologien, die zur Erhöhung der Energieeffizienz von industriellen Prozessen verwendet werden könnte, ist die Energiewandlung mittels Thermoelektrik. Thermoelektrische Generatoren können Wärme direkt in elektrische Energie wandeln. Unter der Annahme, dass eine Quelle überschüssiger Prozesswärme ohne erhöhten Energieeinsatz und ohne weitere Kosten zur Verfügung steht, kann sich ihre Erschließung und Nutzung durch Thermoelektrik auch ökonomisch lohnen [13]. Das Verhältnis der Kosten eines thermoelektrischen Generators zu seiner elektrischen Leistung lässt sich verringern, indem preiswerte, verfügbare Wandlermaterialien verwendet werden, oder indem die Effizienz der Energiewandlung erhöht wird [14].

Bisher gibt es nur wenige Anwendungsbeispiele für thermoelektrische Energiewandlung bei einigen hundert Grad Celsius, im Folgenden als hohe Temperatur bezeichnet. Eines der bekanntesten Beispiele ist die sogenannte Radionuklidbatterie, die die Zerfallswärme eines radioaktiven Materials nutzt, um Weltraumsonden auf sonnenfernen Missionen mit elektrischer Energie zu versorgen [15]. Als thermoelektrische Wandlermaterialien kamen darin bisher Bleitellurid, Antimon-Germanium-Silber-Telluride oder Siliziumgermanium zum Einsatz [15 (S. 56-5 – 56-6)]. Die meisten der enthaltenen Elemente sind für den terrestrischen Massenmarkt allerdings nicht geeignet, da sie wenig verfügbar, teuer und zum Teil giftig sind [16].

1.1 Nanostrukturierung, Materialwahl und Gasphasensynthese

Die thermoelektrische Gütezahl als materialspezifisches Maß für die Wandlungseffizienz hat zwischen 1960 und 1990 keine nennenswerten Steigerungen erfahren [17]. Erst seit Mitte der 1990er Jahre sind erhebliche Fortschritte zu verzeichnen [17 – 19], nachdem Hicks und Dresselhaus [20] den theoretischen Impuls gaben, die Gütezahl durch die Verwendung niedrigdimensionaler Systeme zu steigern. Ihre Idee zielte zwar auf die quantenmechanische Beschränkung von Ladungsträgern ab und ist bis heute nicht praktisch umgesetzt worden [17], dennoch führte sie zu einer Intensivierung der Forschungsaktivitäten in Richtung nanostrukturierter Materialien [18, 21]. Dies liegt daran, dass in solchen Materialien eine deutliche Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit beobachtet wird, was zur Steigerung der Gütezahl führt [17, 22].

Nanostrukturierung ist ein geeignetes Werkzeug, um die gewünschte Steigerung der Wandlungseffizienz günstiger, verfügbarer, nachhaltiger und ungiftiger Materialien [14, 16] zu erreichen. Bei hohen Temperaturen können allerdings nur Materialien eingesetzt werden, die thermisch stabil sind und nicht oxidieren. Häufig werden diese Eigenschaften Oxiden nachgesagt [23 (S. 35-1)]. Ein vor etwa 20 Jahren von Ohtaki *et al.* [24] erstmals gezeigter, aussichtsreicher Kandidat ist aluminiumdotiertes Zinkoxid, dessen Gütezahl auch in nanostrukturierten Festkörpern zuletzt mehrfach bestätigt oder weiter erhöht worden ist [25 – 28]. Im Vergleich aller *n*-Typ-Oxide weist Zinkoxid die höchste thermoelektrische Gütezahl auf [25], und verglichen mit vielen konventionellen thermoelektrischen Wandlermaterialien hebt es sich durch das geringste Verhältnis von Kosten zu Gütezahl ab [16].

Zur Nanostrukturierung eignen sich sogenannte *bottom-up*-Prozesse, bei denen ausgedehnte Festkörper aus kleineren Bausteinen zusammengesetzt werden. An der Universität Duisburg-Essen ist es ein etabliertes Verfahren, Siliziumnanopartikel aus gasförmigen Vorstufenmolekülen herzustellen, und diese Partikel anschließend zu ausgedehnten, mechanisch stabilen, nanostrukturierten Festkörpern zu verdichten [3, 4]. Die wesentlichen Vorteile der Gasphasensynthese bestehen darin, einerseits den mittleren Durchmesser, die Größenverteilung, die Kristallinität und den Dotierstoffanteil der Partikel einstellen, sowie andererseits die Partikel kontinuierlich und in großen Mengen herstellen zu können [29 (S. 10 – 11, 78 – 81), 30].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die für Silizium etablierte Prozesskette auf die Herstellung ausgedehnter, nanostrukturierter Festkörper aus Zinkoxid übertragen und deren thermoelektrische Eigenschaften werden charakterisiert [2]. Im Vergleich mit Silizium ergeben sich bei der Synthese von dotierten Zinkoxidnanopartikeln zwei Vorteile: Zum einen erfolgt die Dotierung von Siliziumnanopartikeln durch die Beimengung von Monophosphan oder Diboran [4], wohingegen zur Herstellung dotierten Zinkoxids keine giftigen Vorstufenmoleküle

benötigt werden [31]. Zum anderen sind Zinkoxidnanopartikel bei der weiteren Handhabung stabil, während Siliziumnanopartikel spontan mindestens an der Oberfläche oxidieren [3, 32].

Neben aluminiumdotiertem Zinkoxid wird im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Material untersucht: Bordotierter Diamant wird in der Literatur zwar mehrfach als Kandidat für thermoelektrische Energiewandlung motiviert, seine thermoelektrische Gütezahl ist jedoch nie zuvor gemessen worden [1, 33, 34 (S. 173 – 178), 35]. Die synthetische Herstellung von ausgedehnten Festkörpern aus Diamant erfolgt am einfachsten mittels direkter Abscheidung aus der Gasphase [36 (S. 403)]. Dieses Verfahren ist – ähnlich wie bei Zinkoxid – skalierbar [36 (S. 402)] und ermöglicht ebenso die Kontrolle über wesentliche Eigenschaften des Festkörpers wie Mikrostruktur und Dotierstoffanteil [37, 38]. Diese Ähnlichkeit in der Herstellung, die sehr hohe thermische Stabilität von Diamant [39, 40] und einige materialspezifische, dem Zinkoxid ähnliche Eigenschaften begründen, dass Diamant sehr gut als Referenzmaterial für Zinkoxid geeignet sein kann. Dieser Grund steigert das Interesse, die thermoelektrischen Eigenschaften von Diamant zu untersuchen.

1.2 Vergleichbarkeit von Diamant und Zinkoxid

Die ähnlichen Eigenschaften von Diamant und Zinkoxid, die für die Prozessierung der Materialien wichtig sind oder sich in deren thermoelektrischen Eigenschaften widerspiegeln, sind im Folgenden kurz erläutert.

Zur extrinsischen Dotierung von Diamant ist lediglich Bor geeignet, welches sich gut in das Diamantgitter einfügt und flache Akzeptorzustände (*p*-Typ-Leitfähigkeit) zur Folge hat [41 (S. 205)]. Für Zinkoxid kommen im Wesentlichen nur Wasserstoff, Fluor und Elemente der dritten Hauptgruppe in Frage, die allesamt in flachen Donatorzuständen (*n*-Typ-Leitfähigkeit) resultieren [42]. Die Dotierung mit Aluminium wird schon mindestens seit Ende der 1940er Jahre erforscht [43] und ist für die thermoelektrische Energiewandlung zuerst vorgeschlagen worden [24]. An der Universität Duisburg-Essen sind die Gasphasensynthese von Zinkoxidnanopartikeln [44] und deren Aluminiumdotierung [45, 31, 2, 8] seit einigen Jahren etabliert. Für beide Wirtsmaterialien (Diamant und Zinkoxid) gilt, dass die maximale Konzentration von Bor [46] bzw. Aluminium [47] im thermodynamischen Gleichgewicht selbst bei hohen Temperaturen weit geringer ist als die für eine hohe thermoelektrische Gütezahl wünschenswerte Ladungsträgerdichte [18]. Kinetisch kontrollierte Gasphasensynthesen sind jedoch in beiden Fällen in der Lage, Dotierungen weit jenseits der Löslichkeitsgrenzen zu erreichen [48, 31].

Bei thermoelektrischen Materialien wird häufig eine thermische Anregung von Minoritätsladungsträgern über die Bandlücke beobachtet. Dieser sogenannte Bipolareffekt verringert die

thermoelektrische Gütezahl [22]. Sowohl Zinkoxid als auch Diamant weisen eine sehr große Bandlücke auf (3,35 eV bzw. 5,74 eV bei Zimmertemperatur [49 (S. 789)]). Selbst bei hohen Temperaturen ist deshalb bei beiden Materialien kein Bipolareffekt zu erwarten.

Diamant kristallisiert in der kubischen Diamantstruktur, wobei jedes Kohlenstoffatom über vier sp^3 -Hybridorbitale in tetraedrischer Koordination gebunden ist [50 (S. 1)]. Die Bindungen sind kovalent, besitzen aber auch einen geringen ionischen Charakter [50 (S. 9)]. Die Bindungen in der thermodynamisch stabilen, hexagonalen Wurtzit-Struktur des Zinkoxids befinden sich auf Grund des hohen Elektronegativitätsunterschieds der beiden Basisatome am Übergang zwischen ionisch und kovalent [51]. Geometrisch ist die Bindungssituation gut vergleichbar mit derjenigen in Diamant, da alle Zinkatome von vier Sauerstoffatomen in tetraedrischer Koordination umgeben sind und umgekehrt [51]. Diamant werden die stärksten Bindungen überhaupt nachgesagt [50 (S. 2)], und auch in Zinkoxid lassen sich die Bindungen als stark bezeichnen [51]. Gemeinsam mit der geringen Komplexität der Kristallstrukturen [26] und den leichten Elementen Kohlenstoff bzw. Sauerstoff [51] ergeben sich für Einkristalle beider Materialien hohe Wärmeleitfähigkeiten [50 (S. 2), 24]. Für diese Materialien ist daher der Ansatz, die Wärmeleitfähigkeiten durch Nanostrukturierung zu reduzieren, um die thermoelektrischen Gütezahlen zu erhöhen, besonders bedeutsam [18, 22, 34 (S. 174 – 176), 26, 27]. Dieser Ansatz sollte grundsätzlich dazu geeignet sein, die in den Einkristallen ebenfalls hohen Beweglichkeiten der Ladungsträger [49 (S. 789)] weniger zu reduzieren als die Wärmeleitfähigkeiten, was Voraussetzung für die Erhöhung der Gütezahlen ist [18, 22].

1.3 Ziele der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden nanokristalline Festkörper aus aluminiumdotiertem Zinkoxid und aus bordotiertem Diamant hergestellt und untersucht. Die Nanostrukturierung wird mittels *bottom-up*-Prozessen aus der Gasphase realisiert. Die auf diesem Weg erreichbare Steuerung wesentlicher Eigenschaften der Festkörper hat zum Ziel, die thermoelektrische Gütezahl über die Optimierung der einzelnen thermoelektrischen Transportkoeffizienten erhöhen zu können.

Die thermoelektrischen Eigenschaften hängen insbesondere von der Mikrostruktur, von der chemischen Zusammensetzung und von elektrisch nicht leitfähigen Volumenanteilen der Festkörper ab. Sowohl die strukturellen als auch die thermoelektrischen Eigenschaften werden ausführlich charakterisiert, um sie miteinander korrelieren zu können. Auf diese Weise werden Vorschläge zur Optimierung der Herstellungsprozesse erarbeitet.

Für die Anwendung thermoelektrischer Wandlermaterialien bei hohen Temperaturen ist ihre thermische Stabilität ein entscheidendes Kriterium. Daher wird die Stabilität untersucht, und

thermische Nachbehandlungen zu ihrer Verbesserung werden erprobt. Zusätzlich werden solche Behandlungen durchgeführt, um die Eigenschaften der Festkörper nach Abschluss des Herstellungsprozesses nachträglich zu modifizieren.

Ein Nebenaspekt dieser Arbeit ist die kritische Auseinandersetzung mit den kommerziell erhältlichen, zur Charakterisierung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten zur Verfügung stehenden Anlagen. Diese Auseinandersetzung ist nötig, um Messabweichungen insbesondere bei grenzwertig geringen Abmessungen von Probekörpern zu vermeiden. Da der Diamant in Form von freistehenden Folien hergestellt wird, werden spezielle Messmethoden innerhalb der kommerziellen Anlagen adaptiert und validiert.

2 Grundlagen zur Thermoelektrik

Bei thermoelektrischen Materialien mit hoher Wandlungseffizienz handelt es sich typischerweise um hochdotierte Halbleiter [18]. Die hohe Dichte extrinsischer Zustände und die daraus resultierende hohe Dichte beweglicher Ladungsträger im Leitungs- oder Valenzband führen dazu, dass sich der Ladungsträgertransport in hochdotierten Halbleitern ähnlich wie in Metallen verhält. Beispielsweise ist die Ladungsträgerdichte sowohl in hochdotierten Halbleitern als auch in Metallen weitgehend unabhängig von der Temperatur.

Die ersten drei Abschnitte dieses Kapitels beschreiben den Ladungsträgertransport unter der vereinfachenden Voraussetzung, dass er in einem hochdotierten Halbleiter mit großer Bandlücke stattfindet. Die thermische Anregung intrinsischer Ladungsträger ist daher selbst bei hohen Temperaturen vernachlässigbar und der elektrische Transport wird durch die extrinsischen Majoritätsladungsträger bestimmt. In Abschnitt 2.4 werden die Grundlagen zum Wärmetransport erläutert. Die Abschnitte 2.5 und 2.6 beschäftigen sich ausführlich mit den Auswirkungen von elektrisch nicht leitfähigen Volumenanteilen und von der Mikrostruktur auf die einzelnen thermoelektrischen Transportkoeffizienten. Die Erkenntnisse werden in Abschnitt 2.7 zusammengeführt, wo sie unter dem Aspekt der thermoelektrischen Gütezahl betrachtet werden.

2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Laut Drudes Modell der elektrischen Leitfähigkeit ist die elektrische Stromdichte \vec{J} in einem isotropen Festkörper proportional zur elektrischen Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$ [52, 53 (S. 9)]. Die materialspezifische Proportionalitätskonstante heißt elektrische Leitfähigkeit σ . Die elektrische Feldstärke entspricht dem negativen Gradienten $-\vec{\nabla} \Phi$ des elektrischen Potentials Φ .

$$\vec{J} = \sigma \vec{\mathcal{E}} = \sigma \left(-\vec{\nabla} \Phi \right) \quad (2.1)$$

Im Sonderfall eines prismatischen oder zylindrischen Festkörpers, bei dem die beiden Grundflächen Äquipotentialflächen bilden, ergibt sich ein homogenes elektrisches Feld zwischen diesen Seiten und jede zu den Grundflächen parallele Fläche innerhalb des Festkörpers ist

wiederum eine Äquipotentialfläche. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Äquipotentialflächen mit den Potentialen Φ_1 und Φ_2 entspricht der elektrischen Spannung U . Handelt es sich um ein gerades Prisma oder einen geraden Zylinder, kann auf eine Darstellung mittels Vektoren verzichtet werden. Dann ist das elektrische Feld senkrecht zu den Äquipotentialflächen ausgerichtet, welche parallel zum Feld von einem elektrischen Strom der Stärke I in Richtung des niedrigeren Potentials durchflossen werden [53 (S. 8)].

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{l} = \sigma \frac{U}{l} \quad (2.2)$$

Dabei besitzen die beiden betrachteten Flächen den Inhalt A und den Abstand l . Die Proportionalität von Stromstärke und Spannung ist als ohmsches Gesetz bekannt. Der elektrische Widerstand R ist die Proportionalitätskonstante [54, 53 (S. 8)].

$$U(I) = \frac{l}{\sigma A} I = R I \quad (2.3)$$

Aus dem Verhältnis von Stromstärke und Spannung lässt sich die elektrische Leitfähigkeit als materialspezifische Größe ermitteln.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2.4)$$

Drude beschreibt die metallische Leitfähigkeit unter Annahme eines idealen Elektronengases [52, 55 (S. 244)]. Nach klassischer Bewegungsgleichung wird ein Ladungsträger in Folge des elektrischen Feldes mit der mittleren Driftgeschwindigkeit \vec{v} transportiert [55 (S. 244)].

$$\vec{v} = \frac{q \tau}{m_0} \vec{\mathcal{E}} \quad (2.5)$$

Als Masse des Ladungsträgers wird die Ruhemasse eines Elektrons m_0 angenommen. Die elektrische Ladung q eines Elektrons entspricht der negativen Elementarladung $-e$. Die Ladung eines Lochs ist $q = +e$. Materialabhängig ist in Gleichung 2.5 nur die mittlere Relaxationszeit τ , die näherungsweise aussagt, wie lange ein Ladungsträger im Mittel durch das elektrische Feld beschleunigt wird, bis er durch einen Stoß abgelenkt wird [53 (S. 308 – 310)]. Die bis dahin zurückgelegte Strecke $\vec{v} \cdot \tau$ heißt mittlere freie Weglänge [56 (S. 25)]. Der Betrag des Vorfaktors in Gleichung 2.5 wird Ladungsträgerbeweglichkeit μ genannt [55 (S. 244)].

$$\mu = \frac{e \tau}{m_0} \quad (2.6)$$

Wird die Beweglichkeit mit dem Betrag der Raumladungsdichte der beweglichen Ladungsträger $n \cdot e$ multipliziert, wobei n deren Anzahldichte symbolisiert, ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit [55 (S. 244)].

$$\sigma = n e \mu \quad (2.7)$$

Die Beweglichkeit lässt sich nach den Gleichungen 2.4 und 2.7 im klassischen Drude-Modell bei bekannter Ladungsträgerdichte aus Messdaten des elektrischen Widerstands berechnen. Aber auch bei Rückführung der elektrischen Leitfähigkeit auf atomistische Größen der Bandstruktur [55 (S. 245 – 247)] ergeben sich ähnliche Formeln, weshalb das Drude-Modell trotz der Vereinfachung für vergleichende Interpretationen dienlich sein kann [55 (S. 247)]. Der genaueren Betrachtung zufolge bestimmen insbesondere die Eigenschaften der Ladungsträger mit Energien nahe des Fermi-Niveaus den elektrischen Transport. In Gleichung 2.6 werden daher die Relaxationszeit durch die Relaxationszeit der Ladungsträger am Fermi-Niveau und die Ruhemasse durch die effektive Zustandsdichtemasse m^* ersetzt [55 (S. 247), 49 (S. 17)]. Da die Ladungsträger durch Stöße abgelenkt werden, ist ihre Relaxationszeit und damit auch ihre Beweglichkeit endlich [55 (S. 235 – 236)]. Unter Annahme der Relaxationszeitnäherung [53 (S. 308 – 310)] entspricht die Relaxationszeit dem Kehrwert einer Stoßrate [53 (S. 409)]. Laut der matthiessenschen Regel [53 (S. 408)] können die Stoßraten voneinander unabhängiger Streumechanismen addiert werden, um die gesamte Stoßrate zu erhalten. Diese Regel wird in Form der Gleichung 2.8 repräsentiert.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Ladungsträger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Phononen}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Kristalldefekte}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Korngrenzen}}} \quad (2.8)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, dass Ladungsträger in einem dotierten Halbleiter an anderen Ladungsträgern, Phononen, Kristalldefekten und Korngrenzen gestreut werden [53 (S. 397 – 407), 57 (S. 128 – 142)]. Die Streuung an anderen Ladungsträgern ist ausschließlich in sehr reinen und defektarmen Einkristallen bedeutsam [53 (S. 398)]. In Metallen ist für den sogenannten Restwiderstand bei sehr niedrigen Temperaturen die temperaturunabhängige Streuung an Verunreinigungen und strukturellen Defekten verantwortlich [53 (S. 398), 55 (S. 248 – 249)]. Bei Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur wird die Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall zunehmend von der Streuung an optischen und akustischen Phononen eingeschränkt [53 (S. 398), 55 (S. 248), 58].¹

¹ In polaren Kristallgittern (wie beispielsweise in Zinkoxid) tritt außerdem ein Streubeitrag auf, der durch das von akustischen Phononen hervorgerufene elektrische Feld verursacht wird [59 (S. 44)]. Diese piezoelektrische Streuung kann als Teil der Streuung an Phononen betrachtet werden. Ihr Beitrag ist bei hohen Temperaturen vernachlässigbar [59 (S. 45)].

Korngrenzen stellen besondere Kristalldefekte dar, da durch eine Korngrenze separierte Körner unterschiedlich orientiert sind, während einfache Flächendefekte gewisse Kristallsymmetrien beibehalten [53 (S. 809), 60]. Die unterschiedliche Orientierung benachbarter Körner kann zu weiteren Defekten in der Umgebung der Korngrenze führen, die sowohl neutral [61] als auch geladen [62] sein können. Der letzte Summand in Gleichung 2.8 wird daher aufgeteilt, um zwischen der Streuung an neutralen Defekten (nKG) und geladenen Defekten (gKG) an der Korngrenze zu unterscheiden.

$$\frac{1}{\tau_{\text{Korngrenzen}}} = \frac{1}{\tau_{\text{nKG}}} + \frac{1}{\tau_{\text{gKG}}} \quad (2.9)$$

Zu den Kristalldefekten zählen Volumendefekte (n3D), wie beispielsweise Poren und Präzipitate, Flächendefekte (n2D), Liniendefekte (n1D) und neutrale sowie geladene Punktdefekte (n0D bzw. g0D).

$$\frac{1}{\tau_{\text{Kristalldefekte}}} = \frac{1}{\tau_{\text{n3D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n2D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n1D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n0D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{g0D}}} \quad (2.10)$$

In nanokristallinen Festkörpern ist die Dichte an neutralen Kristalldefekten und Korngrenzen sehr hoch, sodass ein temperaturunabhängiger Streubeitrag die Beweglichkeit in allen Temperaturbereichen begrenzt [61]. Für geladene Defekte ergeben sich häufig temperaturabhängige Streumechanismen. In gering dotierten Halbleitern wird die Beweglichkeit bei niedrigen Temperaturen von der Streuung an geladenen Punktdefekten dominiert, welche mit zunehmender Temperatur stark abnimmt [63, 64]. Bei hoher Dotierung wird die Ladung der Punktdefekte abgeschirmt, sodass die Streuung nicht mehr von der Temperatur abhängt [64]. Die Streuung an geladenen Korngrenzen wird in Abschnitt 2.6.1 ausführlicher behandelt. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Ladungsträgerdichte ab [62, 65].

Die verschiedenen Streumechanismen treten demnach in unterschiedlichen Temperaturbereichen mehr oder weniger stark hervor. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten ist ihre Identifizierung prinzipiell möglich, sofern die matthiessensche Regel ausreichende Gültigkeit besitzt. Unter den genannten Voraussetzungen und Annahmen lässt diese Regel sich für Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur vereinfacht in Form von Gleichung 2.11 ausdrücken.

$$\frac{1}{\tau} = \underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{Ladungsträger}}}}_{\text{vernachlässigbar}} + \underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{n3D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n2D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n1D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n0D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{g0D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nKG}}}}_{\text{temperaturunabhängig, } = \tau_{\text{const}}^{-1}} + \underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{gKG}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Phononen}}}}_{\text{temperaturabhängig}} \quad (2.11)$$

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit, die laut Gleichung 2.6 proportional zur Relaxationszeit ist, lässt sich daraus Gleichung 2.12 formulieren.

$$\frac{1}{\mu(T)} = \frac{1}{\mu_{\text{Phononen}}(T)} + \frac{1}{\mu_{\text{gKG}}(T)} + \frac{1}{\mu_{\text{const}}} \quad (2.12)$$

Allgemein ist zu beachten, dass die matthiessensche Regel nicht generell und streng gültig ist [53 (S. 409 – 410)]. Insbesondere kann häufig eine wechselseitige Beeinflussung der unterschiedlichen Streumechanismen nicht ausgeschlossen werden. Zudem können ähnliche Temperaturabhängigkeiten unterschiedlicher Streumechanismen im gleichen Temperaturbereich eine eindeutige Zuordnung erschweren oder unmöglich machen. Die Beiträge und die Temperaturabhängigkeiten der Streumechanismen hängen letztlich stark sowohl vom Material als auch von dessen Mikrostruktur ab.

2.2 Seebeck-Effekt

Werden zwei Stellen eines Leiters, die sich an den Orten x_1 und x_2 mit den Temperaturen T_1 bzw. T_2 befinden, mittels Zuleitungen aus einem anderen Material kontaktiert, wird zwischen den nicht verbundenen Enden der Zuleitungen am Ort x_0 mit der Temperatur T_0 eine elektrische Spannung U beobachtet, wenn $T_1 \neq T_2$. Die beobachtete Spannung entspricht dem Wegintegral über die elektrischen Feldstärken in den Zuleitungen $\mathcal{E}_{\text{Zuleitung}}$ und dem Leiter $\mathcal{E}_{\text{Leiter}}$. Bei eindimensionaler Betrachtung in x -Richtung sind der Einheitsvektor \vec{e}_x , der Temperaturgradient und die elektrische Feldstärke kollinear. Es ergibt sich Gleichung 2.13 [55 (S. 253)].

$$U_{\text{Seebeck}} = \int_{\text{Weg}} \mathcal{E}_x \cdot \vec{e}_x \, dx \cdot \vec{e}_x = \int_{x_0}^{x_1} \mathcal{E}_{\text{Zuleitung}} \, dx + \int_{x_1}^{x_2} \mathcal{E}_{\text{Leiter}} \, dx + \int_{x_2}^{x_0} \mathcal{E}_{\text{Zuleitung}} \, dx \quad (2.13)$$

Bei dieser Spannung handelt es sich um eine Thermospannung U_{Seebeck} . Die vom Seebeck-Effekt [66] in einem Material verursachte elektrische Feldstärke ist proportional zum ortsabhängigen Temperaturgradienten [55 (S. 252)], und die materialspezifische Proportionalitätskonstante α heißt Seebeck-Koeffizient.

$$\mathcal{E}_x = \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.14)$$

Damit ist die Thermospannung nicht abhängig vom Ort, sondern nur von den Temperaturen T_1 und T_2 sowie den temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten der Materialien [55 (S. 253)].

$$U_{\text{Seebeck}} = \int_{T_0}^{T_1} \alpha_{\text{Zuleitung}} dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{\text{Leiter}} dT + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_{\text{Zuleitung}} dT \quad (2.15)$$

Ist $T_1 < T_2$, kann der dritte Summand in Gleichung 2.15 nach Becquerels Gesetz der sukzessiven Temperaturen [67 (S. 264 – 265), 68 (S. 193)] in zwei Summanden aufgeteilt werden, da die zugehörige Zuleitung an irgendeiner Stelle die Temperatur T_1 aufweist. Die Beiträge der Zuleitungen mit $T_0 \leq T \leq T_1$ kompensieren sich.

$$\begin{aligned} U_{\text{Seebeck}} &= \int_{T_0}^{T_1} \alpha_{\text{Zuleitung}} dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{\text{Leiter}} dT + \int_{T_2}^{T_1} \alpha_{\text{Zuleitung}} dT + \int_{T_1}^{T_0} \alpha_{\text{Zuleitung}} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{\text{Leiter}} - \alpha_{\text{Zuleitung}}) dT \end{aligned} \quad (2.16)$$

Hängen die Seebeck-Koeffizienten innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls $[T_1, T_2]$ nicht von der Temperatur ab, so ist die Thermospannung proportional zur Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$. Die mittlere Temperatur ist $T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$. In der Praxis genügt eine ausreichend geringe Temperaturabhängigkeit in Kombination mit einer engen Begrenzung der Temperaturdifferenz, um keine Abweichung von der Linearität des Zusammenhangs feststellen zu können [69]. Trotz der Vernachlässigung der genauen Temperaturabhängigkeiten der Seebeck-Koeffizienten werden die mittlere Temperatur und die ihr zugeordneten Seebeck-Koeffizienten der Einfachheit halber weiterhin mit den bekannten Symbolen bezeichnet.

$$U_{\text{Seebeck}}(T) = (\alpha_{\text{Leiter}}(T) - \alpha_{\text{Zuleitung}}(T)) \Delta T \quad (2.17)$$

An einem einzelnen, einer Temperaturdifferenz ausgesetzten Material fällt die Thermospannung

$$U_{\text{Seebeck}}(T) = \alpha(T) \Delta T \quad (2.18)$$

ab. Diese ist nur mittels solchen Zuleitungen direkt messbar, die sich in supraleitendem Zustand befinden, da ihr Seebeck-Koeffizient dann null ist [70 (S. 4)].

Anschaulich kann der Seebeck-Effekt wie folgt verstanden werden [22, 71, 72]: An der Heißseite des Materials besitzen die Ladungsträger eine höhere kinetische Energie als an der Kaltseite. Durch Thermodiffusion akkumulieren die beweglichen Ladungsträger an der Kaltseite. Die Umverteilung der beweglichen Ladungsträger bewirkt einen Diffusionsstrom auf Grund des Teilchengradienten und einen Driftstrom auf Grund des Potentialgradienten. Diese beiden Ströme sind dem Thermodiffusionsstrom entgegen gerichtet und gleichen ihn im stationären Zustand aus. In Richtung der Kaltseite gleicht das zunehmende elektrische Potential die zunehmend geringere thermische Energie der Ladungsträger aus, sodass das

elektrochemische Potential konstant ist. Der Unterschied des elektrischen Potentials zwischen Heiß- und Kaltseite ist als Thermospannung messbar.

Mott und Jones leiten den Seebeck-Koeffizienten für metallische Leiter aus den Energieflüssen von durch die Ladungsträger transportierter Wärme und Ladung her [73 (S. 310)].

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \quad (2.19)$$

In dieser Gleichung ist k_B die Boltzmann-Konstante. Vereinfachend wird angenommen, dass das elektrochemische Potential dem Fermi-Niveau E_F entspricht. Unter der weiteren Annahme freier Elektronen in einem einzelnen parabolischen Band, vereinfacht sich Gleichung 2.19 zu Gleichung 2.20 [74 (S. 205), 75 (S. 14)].

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e \Delta E_F} T \cdot (1 + R) \quad (2.20)$$

Hierbei ist R ein Parameter zur Beschreibung der Streuung der Ladungsträger. Die Energiedifferenz ΔE_F beschreibt die auf die energetische Lage der Leitungsbandkante E_C bzw. der Valenzbandkante E_V bezogene Energie des Fermi-Niveaus. Sie kann für metallische Leiter mittels Gleichung 2.21 abgeschätzt werden (Annahmen: $T = 0$ K, freie Elektronen in einem parabolischen Band) [55 (S. 143 – 144)]. Dabei ist h das plancksche Wirkungsquantum.

$$\Delta E_F = E_F - E_C = \frac{(3\pi^2 n h^3)^{2/3}}{8\pi^2 m^*} \text{ bzw. } \Delta E_F = E_F - E_V = -\frac{(3\pi^2 n h^3)^{2/3}}{8\pi^2 m^*} \quad (2.21)$$

Der Streuparameter in Gleichung 2.20 wird häufig ohne explizite Nennung als $R = 0$ angenommen (zum Beispiel in [18, 27, 28] und in vielen weiteren Studien). Wenn, wie in metallischen Leitern, die Streuung der Ladungsträger an Phononen und ihre Streuung an den stark abgeschirmten Fremdatomen unabhängig von der Energie der Ladungsträger sind, erscheint dies gerechtfertigt [76]. Mit $R = 0$ ergibt sich Gleichung 2.22 nach Einsetzen von Gleichung 2.21 in Gleichung 2.20 [75 (S. 14)].

$$\alpha(T) = \frac{8\pi^2 k_B^2 m^*}{3q h^2} T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.22)$$

Wenn die effektive Zustandsdichtemasse bekannt ist und als temperaturunabhängig angenommen werden kann, kann Gleichung 2.22 zur Berechnung der Ladungsträgerdichte aus temperaturabhängigen Messdaten des Seebeck-Koeffizienten verwendet werden. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ableitung $\partial \alpha / \partial T$ zu bilden und nach der Ladungsträgerdichte umzustellen (siehe [3, 75 (S. 43)] und Abschnitt 2.6.2).

$$n = \frac{\pi}{3} \left(\frac{8\pi^2 k_B^2 m^*}{3h^2} \right)^{3/2} \left(q \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^{2/3} \quad (2.23)$$

Sind für ein Material der Streuparameter und die effektive Zustandsdichtemasse nicht genau bekannt, sind zwar die Zahlenwerte der nach Gleichung 2.23 berechneten Ladungsträgerdichten mit einer Unsicherheit behaftet. Die Annahme von $R = 0$ und die Verwendung von effektiven Zustandsdichtemassen aus der Literatur ist dennoch hilfreich, um Proben eines Materials mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten zu vergleichen.

Während die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit (Abschnitt 2.1 und insbesondere Gleichung 2.3) nur bei vollständiger Isothermie des Festkörpers gilt, ist die Proportionalität von elektrischer Spannung und Temperaturdifferenz nach Gleichung 2.18 nur gültig, wenn kein externes elektrisches Feld anliegt. Wird ein externer Strom durch einen Festkörper getrieben, der sich in einem Temperaturgradienten befindet, superponieren sich das interne und das externe elektrische Feld. Die Thermospannung ist dabei unabhängig vom externen Strom [70 (S. 92), 69].

$$U(I) = R I + U_{\text{Seebeck}} \quad (2.24)$$

Neben dem Seebeck-Effekt sind als weitere thermoelektrische Effekte der Peltier-Effekt [77] und der Thomson-Effekt [78] bekannt, die über die Kelvin-Beziehungen [70 (S. 4 – 5)] mit dem Seebeck-Effekt verknüpft sind. Im Rahmen dieser Arbeit spielen sie bei der Diskussion der Ergebnisse keine Rolle. Lediglich der Peltier-Effekt tritt prozess- und messtechnisch in Erscheinung (siehe Abschnitte 5.2.2 bzw. 5.6.5). An den entsprechenden Stellen wird jeweils auf die spezifische Literatur verwiesen.

2.3 Leistungsfaktor: Jonker-Analyse und Ioffe-Diagramm

Das Produkt aus quadriertem Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit $\alpha^2 \sigma$ wird Leistungsfaktor genannt. Da sowohl der Seebeck-Koeffizient als auch die elektrische Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte abhängt, können die beiden Koeffizienten nicht unabhängig voneinander optimiert werden.

Eine Möglichkeit, den Leistungsfaktor eines thermoelektrischen Materials zu bewerten, ist eine Analyse, die von Jonker ursprünglich für nicht entartete Halbleiter entwickelt wurde [79]. Seine theoretische Beschreibung bezieht gleichzeitig p - und n -Typ-Leitung ein. Da Jonker seine Experimente bei Zimmertemperatur durchführte, maß er die Transportkoeffizienten in einem Halbleiter mit kleiner Bandlücke, um sowohl extrinsische als auch gemischte Leitfähigkeit beobachten zu können [79]. Spätere Studien wenden die Jonker-Analyse auch auf Halbleiter mit sehr unterschiedlichen Bandlücken (beispielsweise supraleitfähige oder

transparente, leitfähige Metalloxide) und mit sehr unterschiedlichen Dotierstoffanteilen zu-
meist bei hohen Temperaturen an [80, 24, 81, 82]. Ein Teil dieser Studien beurteilt den Lei-
stungsfaktor anhand der Jonker-Analyse [24, 81, 82].

Weist der Halbleiter eine große Bandlücke auf, können Minoritätsladungsträger selbst bei
hohen Temperaturen vernachlässigt werden. Jonkers [79] Beschreibung des Seebeck-Koeffi-
zienten im nicht entarteten Halbleiter, die von Ioffe [83 (S. 21)] unter Berufung auf Pissa-
renko aufgeschrieben wurde, reduziert sich dann zu Gleichung 2.25 [24, 82].

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \left(\ln \left(\frac{N^*}{n} \right) + G \right) \quad (2.25)$$

Hierin sind G eine Transportkonstante, die den Transportmechanismus beschreibt, und N^*
die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband. Setzt man die nach der Ladungs-
trägerdichte umgestellte Gleichung 2.7 in Gleichung 2.25 ein, hängt der Seebeck-Koeffizient
von Proben mit unterschiedlicher Ladungsträgerdichte linear vom natürlichen Logarithmus
der elektrischen Leitfähigkeit ab (Gleichung 2.26). Der lineare Zusammenhang gilt, solange
der Transportmechanismus, die effektive Zustandsdichte und die Ladungsträgerbeweglich-
keit nicht von der Ladungsträgerdichte abhängen [24, 82]. Bei konstanten N^* , μ und G ist
($N^* e \mu \exp G$) ebenfalls konstant und wird als σ_0 ausgedrückt [24, 82].

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{\sigma}{N^* e \mu \exp G} \right) = -\frac{k_B}{q} \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \\ &= -\frac{k_B}{q} \ln(\sigma / (\text{S m}^{-1})) + \frac{k_B}{q} \ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) \end{aligned} \quad (2.26)$$

In einer graphischen Auftragung des Zusammenhangs zwischen α und $\ln(\sigma / (\text{S m}^{-1}))$, die
Jonker-Diagramm genannt wird, liegen n -dotierte Proben, die diese Voraussetzung erfüllen,
auf einer Gerade mit der Steigung $k_B / e \approx 86,2 \mu\text{V K}^{-1}$. Bei p -dotierten Proben ist das Vorzei-
chen der Steigung negativ. Da der Vorfaktor der beiden natürlichen Logarithmen betragsmä-
ßig gleich groß ist, aber ein entgegengesetztes Vorzeichen trägt, beträgt der Abszissenabschnitt
der Gerade im Jonker-Diagramm immer genau $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$.

Aus Gleichung 2.26 ist nicht mehr ersichtlich, dass die von ihr dargestellte Beziehung zwi-
schen Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit auf der Variation der Ladungsträger-
dichte basiert. Mit diesen drei zusammenhängenden Größen variiert ebenfalls der Leistungs-
faktor. Da der Seebeck-Koeffizient nach Gleichung 2.26 nur von $\ln(\sigma / (\text{S m}^{-1}))$ und
 $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$ abhängt, kann der Leistungsfaktor in Form von Gleichung 2.27 ebenfalls als
ausschließlich von diesen beiden Größen abhängig dargestellt werden.

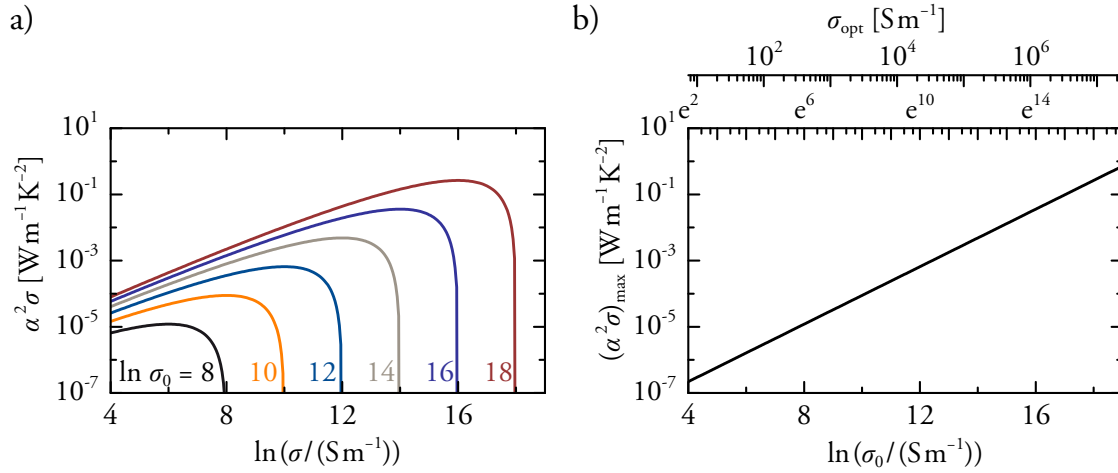


Abbildung 2.1:

- Der Leistungsfaktor in Abhängigkeit vom natürlichen Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$.
- Ioffe-Diagramm: Der bei optimaler Ladungsträgerdichte maximal erreichbare Leistungsfaktor in Abhängigkeit vom Abszissenabschnitt des Jonker-Diagramms.

$$\alpha^2 \sigma = \left(-\frac{k_B}{q} \left(\ln(\sigma / (\text{S m}^{-1})) - \ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) \right) \right)^2 \cdot \sigma \quad (2.27)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.1a) dargestellt. Die Ableitung von Gleichung 2.27 nach $\ln(\sigma / (\text{S m}^{-1}))$ hat eine Nullstelle bei $\ln(\sigma_{\text{opt}} / (\text{S m}^{-1})) = \ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) - 2$ [83 (S. 37), 82]. Bei der optimalen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma_{\text{opt}} = \sigma_0 / \exp 2$ ist der Leistungsfaktor maximal. Der zugehörige optimale Seebeck-Koeffizient beträgt $\alpha_{\text{opt}} = 2 k_B / q \approx \mp 172,3 \mu\text{V K}^{-1}$ [83 (S. 37)].

Somit hängt der maximale Leistungsfaktor in der Jonker-Analyse nur von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$ ab, wie in Abbildung 2.1b) gezeigt. Je größer $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$ ist, desto größer ist der maximal erreichbare Leistungsfaktor. In einem gegebenen Material ist $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$ hauptsächlich durch die Ladungsträgerbeweglichkeit variierbar, da die effektive Zustandsdichte und der Transportmechanismus bei optimaler Ladungsträgerdichte weitgehend festgelegt sind.

2.4 Wärmeleitfähigkeit

Das Fourier-Gesetz zur Wärmeleitung sagt aus, dass die Wärmestromdichte \vec{J}_Q in einem isotropen Festkörper proportional zum negativen Gradienten der Temperatur ist [84 (S. 54)]. Die Proportionalitätskonstante heißt Wärmeleitfähigkeit κ .

$$\vec{J}_Q = \kappa (-\vec{\nabla} T) \quad (2.28)$$

Ändern sich die äußeren Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit t , beschreibt die fouriersche Wärmeleitungsgleichung die Diffusion der Temperatur [84 (S. 122)]. Zur Herleitung dieser Differentialgleichung [85 (S. 13 – 15)] wird das Gesetz der Energieerhaltung genutzt, welches besagt, dass sich im betrachteten Volumen keine Wärmequellen oder -senken befinden.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c_p} \nabla \cdot \nabla T \quad (2.29)$$

Das Skalarprodukt der Nabla-Operatoren bezeichnet die Divergenz des Gradienten. ρ ist die Rohdichte und c_p die spezifische Wärmekapazität des Materials bei konstantem Druck. Das Produkt aus Wärmekapazität und Rohdichte wird volumetrische Wärmekapazität C genannt. Der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und volumetrischer Wärmekapazität wird in Analogie zu anderen Diffusionsgesetzen als thermischer Diffusionskoeffizient λ bezeichnet [85 (S. 15), 70 (S. 97)]. Im Deutschen heißt er auch Temperaturleitfähigkeit.

$$\lambda = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (2.30)$$

Mikroskopisch betrachtet kann die Wärmeleitfähigkeit als aus den Beiträgen aller Wärme transportierenden Spezies j zusammengesetzt angesehen werden [86 (S. 1 – 2)].

$$\kappa = \sum_j \kappa_j = \frac{1}{3} \sum_j C_j \vec{v}_j \cdot \vec{v}_j \tau_j \quad (2.31)$$

Die Beiträge der einzelnen Spezies sind unterschiedlich groß. Jedem Beitrag ist seine volumetrische Wärmekapazität und seine während seiner Relaxationszeit τ im Mittel erreichte Geschwindigkeit \vec{v} zuzuordnen. Das Produkt aus \vec{v} und τ wird mittlere freie Weglänge genannt [55 (S. 127)].

In Isolatoren wird die Wärme durch Phononen transportiert (Gitterbeitrag), während in Metallen Ladungsträger den Wärmetransport dominieren [86 (S. 1)]. In hochdotierten Halbleitern sind beide Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit zu beachten. Sie werden mit κ_p bzw. κ_e symbolisiert, die zugehörigen Relaxationszeiten mit τ_p bzw. τ .

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e \quad (2.32)$$

Wie für Ladungsträger (siehe Gleichung 2.8) kann auch auf die gesamte Stoßrate der Phononen die matthiessensche Regel angewendet werden [86 (S. 11)]. Für Phononen sind vor allem die Streuung an anderen Phononen (Normal- und Umklappprozesse), Ladungsträgern, Kristalldefekten und Korngrenzen relevant [86 (S. 14 – 17)].

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{p,\text{Phononen}}} + \frac{1}{\tau_{p,\text{Ladungsträger}}} + \frac{1}{\tau_{p,\text{Kristalldefekte}}} + \frac{1}{\tau_{p,\text{Korngrenzen}}} \quad (2.33)$$

Das Wiedemann-Franz-Gesetz [86 (S. 4)] verknüpft den Beitrag der Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit.

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (2.34)$$

In dieser Gleichung ist L die Lorenz-Zahl, deren theoretischer Wert $2,445 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ beträgt [86 (S. 4)]. Tatsächlich ist das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der theoretischen Lorenz-Zahl besser auf leicht verunreinigte Metalle anwendbar als auf sehr reine Metalle [86 (S. 17)]. Hat ein hochdotierter Halbleiter bei Zimmertemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 10^5 \text{ S m}^{-1}$, lässt sich der Ladungsträgerbeitrag seiner Wärmeleitfähigkeit zu $\kappa_e \approx 0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ abschätzen. Dieser Beitrag ist nicht vernachlässigbar, wenn der Gitterbeitrag ähnlich gering ist.

2.5 Einflüsse isolierender Volumenanteile

Ist das Volumen eines Festkörpers aus mehreren unterschiedlich leitfähigen Anteilen zusammengesetzt, verändert dies im Vergleich zu einem einphasigen Festkörper die Transporteigenschaften. Während Poren weder elektrischen Strom noch Wärme signifikant leiten, muss bei elektrisch isolierenden Fremdphasen differenziert werden, da diese durchaus Wärme leiten können.

Die Porosität eines Festkörpers kann anhand seiner Dichte beurteilt werden. Die Dichte eines Feststoffs ist definiert als das Verhältnis seiner Masse dividiert durch sein Volumen. Perfekte Einkristalle weisen weder Poren noch Fremdphasen auf. Daher entspricht die Dichte einer Einheitszelle eines perfekten, reinen Einkristalls dem Verhältnis aus seiner Masse und seinem äußerlich messbaren Volumen. Diese Dichte wird Reindichte genannt und mit $\rho_{\text{theoretisch}}$ symbolisiert. Die Reindichte mehrphasiger, unporöser Feststoffe lässt sich aus den über die Volumenanteile φ_i gewichteten Reindichten ρ_i der einzelnen Phasen berechnen.

$$\rho_{\text{theoretisch}} = \sum_i \rho_i \varphi_i \quad (2.35)$$

Sind in einem Festkörper Poren enthalten, vergrößert sich sein äußerlich messbares Volumen überproportional im Vergleich zu seiner Masse, da die Masse von mit Gas gefüllten Poren vernachlässigbar klein ist. Die zugehörige Rohdichte wird mit zunehmendem Volumenanteil an Poren reduziert.

$$\rho = \rho_{\text{theoretisch}} (1 - \varphi_{\text{Poren}}) \quad (2.36)$$

Sofern die Reindichte eines Festkörpers bekannt ist, erlaubt die Bestimmung der Rohdichte nach Einsetzen in Gleichung 2.36 eine Beurteilung der Porosität.

Die unterschiedlichen Einflüsse von Poren und Fremdphasen auf die thermoelektrischen Transportkoeffizienten werden in den folgenden Abschnitten betrachtet. Zur Vereinfachung wird neben den Poren nur eine einzelne Fremdphase betrachtet, die elektrisch nicht leitfähig sein soll. Der gesamte Volumenanteil nicht leitfähiger Bestandteile soll ausreichend klein sein, sodass die elektrisch leitfähige Phase durchgängig verbunden ist. Da die elektrischen Leitfähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten der Volumendefekte von denjenigen der elektrisch leitfähigen Phase zum Teil sehr stark abweichen, bewirken sie lokale Inhomogenitäten im elektrischen Feld und in der Temperaturverteilung. Sind die Defekte jedoch klein und homogen verteilt, ergeben sich nach außen makroskopisch messbare, definierte Eigenschaften.

2.5.1 Einflüsse auf den Seebeck-Koeffizienten

Im Rahmen dieser Arbeit wird angenommen, dass sowohl Poren als auch elektrisch isolierende Fremdphasen keine beweglichen Ladungsträger enthalten. Zunächst wird zudem angenommen, dass Grenzflächeneffekte keine Rolle spielen.

Enthält ein Festkörper elektrisch isolierende Volumenanteile, steht jede senkrecht zum Fluss des elektrischen Stroms ausgerichtete Fläche nur mit reduziertem Anteil zum Transport von Ladungsträgern zur Verfügung. Bei homogener Verteilung kleiner Defekte kann angenommen werden, dass die Reduzierung für alle Querschnittsflächen gleich ist.² Der für den Transport des Stroms zur Verfügung stehende Flächenanteil entspricht dem Volumenanteil der elektrisch leitfähigen Phase am Gesamtvolumen.

$$\varphi_{\text{leitfähige Phase}} = 1 - \varphi_{\text{isolierend}} = 1 - (\varphi_{\text{nicht leitfähige Phase}} + \varphi_{\text{Poren}}) \quad (2.37)$$

Die effektive Reduzierung der Querschnittsfläche kann der Reduzierung der mittleren Ladungsträgerdichte zugeordnet werden, denn nur der elektrisch leitfähige Volumenanteil enthält bewegliche Ladungsträger. Die mittlere Dichte freier Ladungsträger im Gesamtvolumen des Festkörpers \bar{n} ist proportional zum Volumenanteil der leitfähigen Phase.

$$\bar{n} = n (1 - \varphi_{\text{isolierend}}) = n \varphi_{\text{leitfähige Phase}} \quad (2.38)$$

² Eine einfache äquivalente Vorstellung ist, gedanklich alle nicht leitfähigen Volumenanteile am Rand des Festkörpers anzuordnen. Dort zählen sie zwar zur Querschnittsfläche, tragen aber nicht zum elektrischen Transport bei. Wichtig ist auszuschließen, dass irgendeine durchgängige Fläche, die nicht parallel zum Fluss des elektrischen Stroms ausgerichtet ist, einen besonders großen isolierenden Flächenanteil besitzt, welcher den Transport verzerren oder sogar unterbrechen könnte.

Der Seebeck-Koeffizient wird vom Transport der Ladungsträger innerhalb der elektrisch leitfähigen Phase dominiert [70 (S. 43)]. Daher bezieht sich die Angabe der Ladungsträgerdichte, wenn sie nach Gleichung 2.23 aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten mit der Temperatur ermittelt wird, ausschließlich auf den Volumenanteil der elektrisch leitfähigen Phase. Effekte der Grenzflächen zwischen Poren oder Fremdphasenanteilen und der elektrisch leitfähigen Phase, die die Ladungsträgerdichte innerhalb der elektrischen Phase beeinflussen (siehe auch Abschnitt 2.6.2), werden bei einer solchen Auswertung allerdings implizit berücksichtigt.

Primär haben Poren und elektrisch isolierende Volumenanteil keinen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten. Wichtig ist aber die Unterscheidung zwischen der Ladungsträgerdichte in der elektrisch leitfähigen Phase und der mittleren Ladungsträgerdichte des gesamten Festkörpers.

2.5.2 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit

Nach Gleichung 2.38 ist die mittlere Ladungsträgerdichte in Festkörpern, die Poren oder eine elektrisch isolierende Fremdphase enthalten, geringer als die Ladungsträgerdichte im elektrisch leitfähigen Volumenanteil. Bei der Berechnung der Beweglichkeit freier Ladungsträger im leitfähigen Volumenanteil ist daher zu beachten, dass in Gleichung 2.7 die mittlere Ladungsträgerdichte eingesetzt werden muss.

$$\mu = \frac{\sigma}{\bar{n} \cdot e} = \frac{\sigma}{n \varphi_{\text{leitfähige Phase}} \cdot e} \quad (2.39)$$

Auf diese Weise wird vermieden, dass die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit durch isolierende Volumenanteile der Ladungsträgerbeweglichkeit zugeschrieben wird. Während isolierende Volumenanteile primär die mittlere Raumladungsdichte beweglicher Ladungsträger $\bar{n} \cdot e$ reduzieren, spiegelt die nach Gleichung 2.39 berechnete Beweglichkeit den Einfluss der Mikrostruktur der leitfähigen Phase auf die elektrische Leitfähigkeit wider.

Unterschiede in isolierenden Volumenanteilen können dennoch durchaus mit Unterschieden in mikrostrukturellen Eigenschaften einhergehen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird daher bei Variation der Porosität nicht konstant bleiben, sondern ebenfalls variieren. Zur pauschalen Beschreibung der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Porosität gibt es zahlreiche Studien an Metallschäumen und gesintertem Metallpulver [87 – 90, 91 (S. 189 – 193)].

Experimentelle Daten können mit den dort gegebenen Gleichungen gut angepasst werden, sofern die strukturellen und mikrostrukturellen Eigenschaften durch die verwendete Be-

schreibung ausreichend reflektiert sind. Für Metallschäume gelingt die Anpassung für Porositäten mit $\varphi_{\text{Poren}} > 60 \text{ vol\%}$ [87, 88, 90, 91 (S. 190)], darunter kann sie abweichen [87]. Die Leitfähigkeit gesinterter Metallpulver mit Porositäten zwischen $0 \text{ vol\%} < \varphi_{\text{Poren}} < 70 \text{ vol\%}$ kann ebenfalls gut angepasst werden [89]. Die Leitfähigkeit liegt dabei immer unterhalb der durch Gleichung 2.38 eingeschränkten maximalen Leitfähigkeit, selbst wenn sich das modellierte Netzwerk ideal verhält [91 (S. 192)]. Systeme, die leitfähige Fremdphasen enthalten, können im Rahmen der Perkolations-theorie beschrieben werden [92, 93].

2.5.3 Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit

Nach Gleichung 5.12 ist die Wärmeleitfähigkeit linear abhängig von der Rohdichte, welche wiederum linear vom Volumenanteil an Poren abhängt (siehe Gleichung 2.36). Wird die Wärmeleitfähigkeit eines porösen Festkörpers betrachtet, kann mittels Gleichung 2.40 auf die Wärmeleitfähigkeit des unporösen Festkörpers zurückgeschlossen werden [94].

$$\kappa = \kappa_{\text{unporös}} (1 - \varphi_{\text{Poren}}) \quad (2.40)$$

Gleichung 2.40 wurde experimentell anhand sehr unterschiedlicher Materialien (Nickel, Graphit, Aluminiumoxid) für Porenanteile bis $\varphi_{\text{Poren}} < 50 \text{ vol\%}$ nachgewiesen [95]. Dazu wurden Festkörper mit großen, isometrischen Poren verwendet, die einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Mikrostruktur haben.

Der mögliche Transport von Wärme durch das Volumen der Poren wird in Gleichung 2.40 vernachlässigt. Wärmestrahlung ist bei Materialien mit geringer Emissivität unterhalb von 1000°C [96] und bei Materialien mit hoher Emissivität unterhalb von 500°C [95] vernachlässigbar. Die Wärmeleitung und Konvektion von in den Poren befindlichen Gasen können vernachlässigt werden, wenn die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs zwei bis drei Größenordnungen größer ist als die Wärmeleitfähigkeit der Gase [97].

Die Ähnlichkeit der Gleichungen 2.40 und 2.38 verdeutlicht den primären Einfluss der Porosität: Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit reduziert sie die Raumladungsdichte beweglicher Ladungsträger (siehe Abschnitte 2.5.1 und 2.5.2) und bezüglich der Wärmeleitfähigkeit die volumetrische Wärmekapazität. In beiden Fällen geht es also um die im Vergleich zum unporösen Festkörper geringere Speicherfähigkeit für die zu transportierende Größe. Dabei ist als Unterschied zwischen den beiden Gleichungen hervorzuheben, dass Fremdphasen nicht unbedingt Ladungsträger, aber stets Wärme transportieren können. Wichtig ist des Weiteren, dass Fußnote 2 analog für den Transport von Wärme gilt, die an eine homogene Verteilung der Poren geknüpft ist.

Wie in Abschnitt 2.5.2 für die elektrische Leitfähigkeit gezeigt, gibt es auch für die Wärmeleitfähigkeit pauschale Ansätze, bei denen die Größenverteilung, die Form und die räumliche

Verteilung der Poren in die Beschreibung einbezogen werden [97, 94]. Auf noch umfassendere Ansätze, die weitere mikrostrukturelle Defekte einbeziehen, wird in Abschnitt 2.6.3 eingegangen.

2.5.4 Einflüsse auf die spezifische Wärmekapazität

In Abschnitt 2.5.3 wird die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Porosität der Abnahme der Rohdichte zugeordnet. Abbildung 2.2 verdeutlicht am Beispiel von Zinkoxid, dass die (massenbezogene) spezifische Wärmekapazität von der Porosität unabhängig ist [98]. Die größte Abweichung der Wärmekapazität von ihrem Mittelwert beträgt 0,3%, was durch Abweichungen bei der Dichtemessung und bei der Messung der Wärmekapazität zu erklären ist.

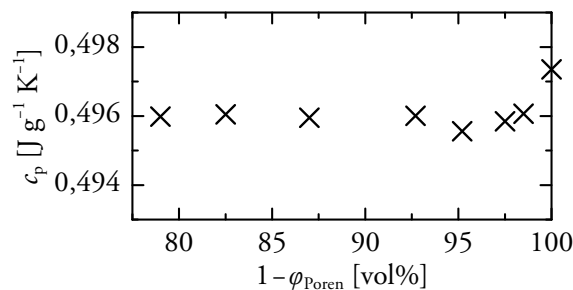


Abbildung 2.2:

Einfluss der Porosität auf die spezifische Wärmekapazität von Zinkoxid bei $T = 300 \text{ K}$.

Eigene Darstellung nach Umrechnung von in [98] gegebenen Werten.

2.6 Einflüsse der Mikrostruktur

Laut der matthiessenschen Regel (Gleichungen 2.8 und 2.33) hat der Streumechanismus mit der höchsten Stoßrate den größten Einfluss auf die gesamte Stoßrate der Ladungsträger bzw. Phononen. Auf Grund der hohen Dotierung und der Nanokristallinität der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Festkörper ist eine hohe Defektdichte zu erwarten, die sich deutlich auf die Transportkoeffizienten auswirkt. Die Ausführungen in den folgenden Abschnitten beziehen sich insbesondere auf die Streuung an Korngrenzen.

2.6.1 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit

Laut den Gleichungen 2.11 und 2.12 sind die Streumechanismen an neutralen Defekten bei hohen Temperaturen temperaturunabhängig. Der konstante Summand setzt sich daher aus Beiträgen der Streuung an neutralen Kristalldefekten und dem Teil der Streuung an Korngrenzen zusammen, der aus der fehlenden Symmetrie benachbarter Körner resultiert.

Der andere Beitrag zur Streuung an Korngrenzen weist eine Temperaturabhängigkeit auf. Seto entwickelte ein Modell, nach dem an den Korngrenzen häufig unvollständige Bindungen vorliegen [62]. Infolgedessen bilden sich Fallenzustände, in denen vormals freie Ladungsträger gefangen werden können. Entlang der Grenzflächen befindet sich ein Überschuss unbeweglicher Ladungen, während um die Korngrenzen herum Verarmungszonen entstehen.

Einerseits verringert sich auf diese Weise die mittlere Dichte freier Ladungsträger, andererseits bilden sich zwischen den Körnern Energiebarrieren aus, die die Beweglichkeit der freien Ladungsträger verringern [62]. Dominieren die geladenen Korngrenzen die Streuung der Ladungsträger, kann die thermische Aktivierung der Beweglichkeit in nicht entarteten Halbleitern als linearer Zusammenhang zwischen $\ln(\mu_{\text{gKG}} T^{1/2})$ und T^{-1} beschrieben werden [62]. Setos Modell eignet sich beispielsweise zur Interpretation experimenteller Daten von Dünnschichten aus nanokristallinem Silizium [62], Zinkoxid [60] oder Zinnoxid [65].

Bei Ladungsträgerdichten von $n \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ tritt Entartung ein [62]. Diese Grenze kann sich bei besonders kleinen Körnern (Durchmesser $d = 5 - 10 \text{ nm}$) zu $n \geq 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ verschieben [60]. Bruneaux *et al.* [65] kombinierten Setos Modell und die Fermi-Dirac-Statistik für freie Elektronengase [99]. Demnach hängt der Beitrag der Korngrenzen zur Streuung in entarteten Halbleitern wie in Gleichung 2.41 dargestellt von der Temperatur ab.

$$\mu_{\text{gKG}}(T) = \frac{A^* d}{k_B n} T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right) \quad (2.41)$$

ΔE_A ist eine Aktivierungsenergie und A^* ist die effektive Richardson-Konstante. In den folgenden Absätzen wird auf die Aktivierungsenergie eingegangen, im Anschluss auf die effektive Richardson-Konstante.

Die Aktivierungsenergie ist die Differenz zwischen der energetischen Lage des Maximums bzw. des Minimums³ der Energiebarriere E_B und der Lage des Fermi-Niveaus E_F .

$$\Delta E_{A,\text{Elektronen}} = E_B - E_F \text{ bzw. } \Delta E_{A,\text{Löcher}} = E_F - E_B \quad (2.42)$$

Die Höhe der Energiebarriere ΔE_B ist die Differenz zwischen der energetischen Lage der Leitungs- bzw. Valenzbandkante in der neutralen Region der Körner (E_C bzw. E_V) und ihrer Lage in der Korngrenze. Sind die Majoritätsladungsträger Elektronen, ist ΔE_B positiv; bei Löchern ist ΔE_B negativ.

$$\Delta E_{B,\text{Elektronen}} = E_B - E_C \text{ bzw. } \Delta E_{B,\text{Löcher}} = E_B - E_V \quad (2.43)$$

Aus den Gleichungen 2.42 und 2.43 folgt Gleichung 2.44 [65].

³ In diesem Abschnitt bezieht sich die erstgenannte Aussage auf den Fall, dass Elektronen die Majoritätsladungsträger sind. Für Löcher gilt jeweils die zweite Aussage.

$$\Delta E_{A,\text{Elektronen}} = \Delta E_{B,\text{Elektronen}} - (E_F - E_C) \text{ bzw. } \Delta E_{A,\text{Löcher}} = -\Delta E_{B,\text{Löcher}} + (E_F - E_V) \quad (2.44)$$

Die in Gleichung 2.44 eingeklammerten Differenzen sind aus Gleichung 2.21 als die auf die Leitungs- bzw. Valenzbandkante bezogene Energie des Fermi-Niveaus ΔE_F bekannt. Laut dieser Gleichung nimmt der Betrag von ΔE_F mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu. Der Betrag der Barrierenhöhe nimmt hingegen reziprok mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab [62, 60, 65, 100]. Beide Effekte haben laut Gleichung 2.44 eine Verringerung der Aktivierungsenergie mit zunehmender Ladungsträgerdichte zur Folge.

Die effektive Richardson-Konstante wird bei der Beschreibung des Ladungsträgertransports durch Metall-Halbleiter-Kontakte (Schottky-Kontakte) verwendet [49 (S. 156)]. Die effektive Richardson-Konstante steht im gleichen Verhältnis zur Richardson-Konstante wie die effektive Zustandsdichtemasse der Ladungsträger zu ihrer Ruhemasse [49 (S. 156)].

$$A^* = \frac{m^*}{m_0} \frac{4\pi m_0 e k_B^2}{h^3} = \frac{m^*}{m_0} \cdot 1,202 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-2} \quad (2.45)$$

Werden die quantenmechanische Reflexion an der ideal rauen Barriere und das Tunneln von Ladungsträgern durch die Barriere berücksichtigt, reduziert sich die effektive Richardson-Konstante zu $A^{**} = \beta \cdot A^*$ [49 (S. 161 – 162)]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Interpretation des Reduktionsfaktors β auf nicht ideale Bedingungen an der Grenzfläche bzw. an der Korngrenze erweitert werden. Beispielsweise finden sich in der Literatur um Größenordnungen unterschiedliche Angaben der reduzierten effektiven Richardson-Konstante der Grenzfläche von Silber und Zinkoxid [101]. Die Ursache dieser Variation sehen die Autoren dieser Studie in der unterschiedlichen Dicke einer Oxidschicht am Kontakt [101].

Sofern nicht ideale Bedingungen die Streuung von Ladungsträgern an Korngrenzen beeinflussen, muss ihre Beschreibung mittels Gleichung 2.41 um den Reduktionsfaktor ergänzt werden.

$$\mu_{\text{gKG}}(T) = \frac{\beta A^* d}{k_B n} T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right) \quad (2.46)$$

Bei unbekannter Korngröße kann eine effektive Korngröße $d_{\text{eff}} = \beta \cdot d$ definiert werden.

2.6.2 Einflüsse auf den Seebeck-Koeffizienten

Häufig ist der Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit wesentlich größer als ihr Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten [102, 27]. Dennoch kann sich auch die Mikrostruktur deutlich auf den Seebeck-Koeffizienten auswirken.

Nach Einsetzen von Gleichung 2.7 in Gleichung 2.19 ergibt sich Gleichung 2.47 [103], die einen Eindruck vermittelt, wie sich Änderungen der Ladungsträgerdichte, der Ladungsträrgbeweglichkeit und der energieabhängigen Verteilung ihrer differentiellen Beiträge am Fermi-Niveau auf den Seebeck-Koeffizienten eines metallischen Leiters auswirken.

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{1}{n} \frac{\partial n(E)}{\partial E} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \quad (2.47)$$

Obwohl Seto [62] selbst keine Aussagen zum Seebeck-Koeffizienten trifft, werden seine Modellvorstellungen zu Fallenzuständen an Korngrenzen (siehe Abschnitt 2.6.1) in den folgenden Abschnitten anhand von Gleichung 2.47 diskutiert, um unterschiedliche Einflüsse der Mikrostruktur auf den Seebeck-Koeffizienten zu identifizieren. Dabei werden mögliche Einflüsse auf die Ableitungen nach der Energie am Fermi-Niveau vernachlässigt.

Ein nanokristalliner Festkörper enthält viele Korngrenzen innerhalb seines elektrisch leitfähigen Volumenanteils. Die sich dort ausbildenden Fallenzustände verringern laut Seto [62] die mittlere Dichte freier Ladungsträger. Hinzu kommen möglicherweise Effekte an der Grenzfläche zu Volumendefekten (Fremdphasen und Poren), wobei die Größenverteilung und die räumliche Verteilung der Defekte die gesamte Grenzfläche innerhalb des betrachteten Volumens bestimmt. In Festkörpern mit nanoskaligen Präzipitaten und Poren kann das Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen verhältnismäßig groß werden. Die individuellen Eigenschaften der verschiedenartigen Grenzflächen bestimmen, inwiefern sie die Ladungsträgerdichte im elektrisch leitfähigen Volumenanteil beeinflussen. Beispielsweise sind Fallenzustände ähnlich wie an Korngrenzen innerhalb des leitfähigen Volumenanteils vorstellbar, welche die mittlere Ladungsträgerdichte weiter verringern würden. Der Einfluss der Mikrostruktur auf die Ladungsträgerdichte betrifft vor allem den ersten Summanden in Gleichung 2.47. In der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten sind solche Effekte implizit enthalten, sodass aus Gleichung 2.23 die mittlere Ladungsträgerdichte in der leitfähigen Phase resultiert.

Ist die Ladungsträgerdichte unabhängig von der Temperatur, begründet der erste Summand in Gleichung 2.47 einen proportionalen Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient und absoluter Temperatur. Der Ordinatenabschnitt einer linearen Anpassung müsste null sein. Häufig wird jedoch eine temperaturunabhängige Verschiebung des linearen Zusammenhangs beobachtet [104, 3, 75 (S. 60)]. In diesem Fall kann Gleichung 2.22 um einen temperaturunabhängigen Beitrag α_0 erweitert werden, der mit Hilfe des zweiten Summanden in Gleichung 2.47 begründet werden kann.

$$\alpha(T) = \frac{8\pi^2 k_B^2 m^*}{3q\hbar^2} T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} + \alpha_0 \quad (2.48)$$

Wird beispielsweise μ^{-1} in Gleichung 2.47 nach Gleichung 2.12 in seine Streubeiträge aufgeteilt, folgt ein Summand, der reziprok von der Temperatur abhängt, wenn für den Streubeitrag an geladenen Korngrenzen Gleichung 2.46 eingesetzt wird. (Annahmen: 1. Im Vergleich zur thermischen Energie sei die Aktivierungsenergie klein. 2. Die Ableitung $\partial\mu/\partial E$ sei am Fermi-Niveau nicht temperaturabhängig.)

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{1}{n} \frac{\partial n(E)}{\partial E} + \left(\frac{1}{\mu_{\text{Phononen}}(T)} + \frac{1}{\mu_{\text{gKG}}(T)} + \frac{1}{\mu_{\text{const}}} \right) \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \\ &\stackrel{(\Delta E_A \ll k_B T)}{=} \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \dots + \frac{k_B n}{\beta A^* d T} \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} + \dots \right\}_{E=E_F} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Nach Ausmultiplikation folgt aus Gleichung 2.49 ein temperaturunabhängiger Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten.

Auch Mott postulierte im Rahmen des Modells der Anderson-Lokalisierung einen temperaturunabhängigen Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten [105, 75 (S. 61)] und quantifizierte ihn wenig später gemeinsam mit Cutler [104, 75 (S. 61)]. Das Modell der Anderson-Lokalisierung nimmt an, dass Ladungsträger mit einer Energie unterhalb einer gewissen Schwelle eine thermische Aktivierung benötigen, um transportiert werden zu können [104]. Empirisch finden Cutler und Mott, dass die Aktivierungsenergie mit dem Ordinatenabschnitt des Seebeck-Koeffizienten korreliert [104].

Zusammenfassend betrachtet beeinflusst die Mikrostruktur den Seebeck-Koeffizienten insbesondere dann, wenn sie Änderungen der Ladungsträgerdichte zur Folge hat, oder wenn zusätzliche, in der bisherigen Beschreibung nicht berücksichtigte Streubeiträge die Ladungsträgerbeweglichkeit ändern.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Ableitung von Gleichung 2.22 nach der Temperatur der Ableitung von Gleichung 2.48 entspricht. Die Berechnung der Ladungsträgerdichte mittels Gleichung 2.23 ist also unabhängig von einem temperaturunabhängigen Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten möglich.

Seto macht darauf aufmerksam, dass das Ergebnis der experimentellen Bestimmung der Dichte freier Ladungsträger nach der Hall-Methode möglicherweise stark von der tatsächlichen mittleren Dichte innerhalb der Körner abweicht [62]. Die Besetzung der Fallenzustände wird von den experimentellen Parametern – insbesondere von elektrischen und magnetischen Feldern – beeinflusst. Wird beispielsweise ein starkes Magnetfeld (10 Tesla) verwendet, um

die Ladungsträgerdichte einer aufwändig präparierten, hochdotierten, nanokristallinen Siliziumprobe zu bestimmen, kann dieselbe Größenordnung ($n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ermittelt werden wie bei der Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten nach Gleichung 2.23 [3]. Dass die Ermittlung mittels Hall-Methode in diesem Fall dennoch eine um 36% höhere Ladungsträgerdichte ergibt, könnte daran liegen, dass Ladungsträger in Folge der externen Felder Fallenzustände verlassen, die sie während der Messung des Seebeck-Koeffizienten bei derselben Temperatur weiterhin besetzen.

2.6.3 Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit

Der Einfluss der mittleren Korngröße auf die Streuung der Phononen wird aus der matthies-schen Regel (siehe Abschnitt 2.4) deutlich. Der letzte Summand in Gleichung 2.33 ($\tau_{\text{P,Korngrenzen}}^{-1}$) kann für den Fall ideal rauer Korngrenzen durch eine einfache Beziehung ersetzt werden [86 (S. 14 – 15), 57 (S. 66)].

$$\frac{1}{\tau_{\text{P,Korngrenzen}}} = \frac{|\vec{v}_{\text{p}}|}{|\vec{d}|} \quad (2.50)$$

Die beiden Vektoren seien parallel und \vec{v}_{p} bezeichnet die mittlere Geschwindigkeit der Phononen, welche ungefähr der Schallgeschwindigkeit entspricht [57 (S. 13)]. Eine Verringerung der Korngröße führt zu einer Verringerung der gesamten Relaxationszeit des Gitterbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit und daher zu einer Verringerung der gesamten Wärmeleitfähigkeit. Sofern die Korngrenzen keinen Einfluss auf die volumetrische Wärmekapazität haben, ist diese Verringerung nach Gleichung 2.30 auf die Verringerung der Temperaturleitfähigkeit zurückzuführen, und die Temperaturleitfähigkeit kann als thermisches Analogon der Ladungsträgerbeweglichkeit betrachtet werden.

Laut Abschnitt 2.5.3 ist der Einfluss von Poren auf die Wärmeleitfähigkeit primär der Änderung der volumetrischen Wärmekapazität zuzuschreiben. Bei nanoskaligen Poren findet

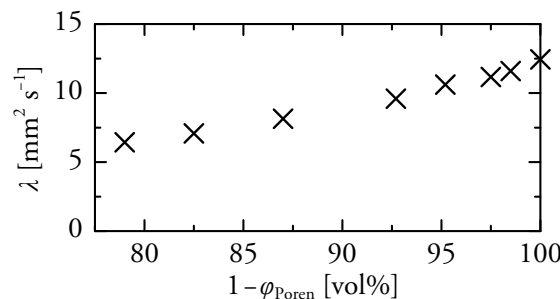


Abbildung 2.3:

Einfluss von Porosität auf die Temperaturleitfähigkeit von Zinkoxid bei $T = 300 \text{ K}$. Eigene Darstellung nach Umrechnung von in [98] gegebenen Werten.

man allerdings eine besonders starke Verringerung der Wärmeleitfähigkeit [106], und auch die Orientierung der Poren beeinflusst die Wärmeleitfähigkeit erheblich [95]. Die Einflüsse der Größenverteilung und der Struktur der Poren, die über den in Gleichung 2.40 dargestellten linearen Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Volumenanteil der Poren hinausgehen, können anhand der Temperaturleitfähigkeit veranschaulicht werden.

Abbildung 2.3 zeigt die Temperaturleitfähigkeit von Zinkoxid bei 300 K in Abhängigkeit vom Volumenanteil der festen Phase. Mit steigender Porosität verringert sich die Temperaturleitfähigkeit, da die Phononen an den Poren gestreut werden [98]. Da mit steigender Porosität auch die Rohdichte des Festkörpers abnimmt, wird die Wärmeleitfähigkeit überproportional reduziert.

Umfassende Ansätze zur pauschalen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit, die viele Defektarten einbeziehen, wurden unter anderem von Klemens, von Callaway und von Cahill entwickelt [107]. Je nach Umfang des Ansatzes kann neben den durch Gleichung 2.33 ausgedrückten Streumechanismen auch die Streuung an nanoskaligen Präzipitaten modelliert werden [28].

2.6.4 Einflüsse auf die spezifische Wärmekapazität

Ein möglicher Einfluss der Mikrostruktur auf die spezifische Wärmekapazität ist, insbesondere bei nanokristallinen Festkörpern, in der Literatur umstritten. Anhand von Festkörpern mit Korngrößen von 6 – 8 nm fanden Birringer *et al.* in 1987 und 1992 eine um 30 – 50% erhöhte spezifische Wärmekapazität, die sie primär mit einer Korngrenzenkomponente begründen [108, 109]. Hellstern *et al.* [110] stellten in 1989 durch hochenergetisches Mahlen verschiedene Pulver mit 10 nm Korngröße her und beobachteten eine um 15 – 20% erhöhte spezifische Wärmekapazität. Diese ordnen sie einem entropischen Beitrag zu, der unter anderem durch anharmonische Schwingungen der Atome an den Korngrenzen verursacht sein soll [110]. Birringer *et al.* wiederum beobachteten 1993 eine um 20% erhöhte spezifische Wärmekapazität in Platin mit einer Korngröße von ca. 15 nm [111, 112]. Anhand neuer Experimente belegen sie allerdings, dass für diese Erhöhung eine Verunreinigung durch leichte Elemente verantwortlich ist. Den von Hellstern *et al.* hypothetisierten Entropiebeitrag schätzen sie als vernachlässigbar ab. Als experimentellen Beleg dafür werten sie, dass die Wärmekapazität selbst nach Kornwachstum erhöht bleibt [111, 112].

Dass die spezifische Wärmekapazität insbesondere von Verunreinigungen durch Elemente beeinflusst wird, deren molare Masse deutlich von der auf eine einatomige Basis gemittelten molaren Masse \bar{M} der betrachteten Formeleinheit abweicht, wird anhand der Regel von Dulong und Petit deutlich. Dulong und Petit geben die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v mittels Gleichung 2.51 an [55 (S. 119)]. Dabei handelt es sich um eine

Abschätzung der Wärmekapazität bei Temperaturen, die höher als die Debye-Temperatur des Stoffes sind. Die Debye-Temperatur gibt an, ab welcher Temperatur alle Phononenfrequenzen angeregt sind.

$$c_p \approx c_v = \frac{3k_B N_A}{M} \quad (2.51)$$

N_A symbolisiert die Avogadro-Konstante. In Festkörpern sind die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und diejenige bei konstantem Volumen sehr ähnlich, da für die geringe Volumenausdehnung nur wenig Wärme benötigt wird.

Das Einbringen von im Vergleich sehr leichten Elementen führt zu einer deutlichen Verringerung der gemittelten molaren Masse und damit zu einer deutlichen Zunahme der spezifischen Wärmekapazität. Trotz der plausiblen Argumentation von Birringer *et al.* ziehen Tan *et al.* [113] die Hypothese von Hellstern *et al.* heran, um die erhöhte Wärmekapazität in einigen nanokristallinen Festkörpern zu erklären. Sie halten die experimentellen Bedingungen, die sie nutzten, um mögliche gasförmige Adsorbate zu entfernen (300 °C und 10^{-5} Pa für 2 h), für ausreichend, um deren möglichen Einfluss auf die Wärmekapazität auszuschließen. Ob diese Bedingungen tatsächlich ausreichen, um auch Moleküle zu entfernen, die innerhalb des Gefüges an Korngrenzen oder an den Oberflächen geschlossener Poren adsorbiert sind, darf in Frage gestellt werden. Auf den möglichen Verbleib gasförmiger Adsorbate in geschlossenen Poren weisen Birringer *et al.* explizit hin [111].

2.7 Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

Die Fähigkeit eines thermoelektrischen Materials, Wärme in elektrische Energie zu wandeln, wurde zuerst von Altenkirch [114] quantitativ bewertet. Er berechnete, dass die Wandlungseffizienz allein von der Temperaturdifferenz, der mittleren Temperatur und den materialspezifischen Transportkoeffizienten abhängt. Die thermoelektrische Gütezahl fasst die materialspezifischen Größen entsprechend ihrer Wichtung bei der Berechnung der Wandlungseffizienz zusammen [83 (S. 30)]. Nach Multiplikation mit der absoluten Temperatur ergibt sich die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl zT .

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_p + \kappa_e} T \quad (2.52)$$

Im Zähler der thermoelektrischen Gütezahl steht der Leistungsfaktor. Er wird durch die Wärmeleitfähigkeit dividiert. Mit steigender Gütezahl nimmt die Wandlungseffizienz des Materials zu. Bei den meisten gebräuchlichen Wandlmaterialien ist $(zT)_{\max} \approx 1$ [18], sodass die Wandlungseffizienz höchstens wenige Prozent beträgt. Dabei sind die joulesche Erwärmung

und die Wärmeleitung auf Grund ihrer Irreversibilität dafür verantwortlich, dass die Wandlungseffizienz nur einen Bruchteil des Carnot-Wirkungsgrades erreicht [70 (S. 5, 12)].

Um die realistischen Größenordnungen zu verdeutlichen, seien beispielhafte Werte für die Transportkoeffizienten angegeben: Bei einem Seebeck-Koeffizienten von $\alpha \approx 100 \mu\text{V K}^{-1}$ und einer elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma \approx 10^5 \text{ S m}^{-1}$ beträgt der Leistungsfaktor $\alpha^2 \sigma \approx 1 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Wenn die Wärmeleitfähigkeit $\kappa \approx 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt, ergibt sich bei einer Temperatur von $T \approx 1000 \text{ K}$ eine Gütezahl von $zT \approx 1$.

Außer dem Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit hängen alle Transportkoeffizienten von der Ladungsträgerdichte ab. Während der quadratisch eingehende Seebeck-Koeffizient mit zunehmender Ladungsträgerdichte abnimmt, nehmen die elektrische Leitfähigkeit und der Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit zu. Die thermoelektrische Gütezahl hat daher ein Maximum, das von der Ladungsträgerdichte abhängt. Das Maximum des Leistungsfaktors kann nach Abschnitt 2.3 abgeschätzt werden, indem Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit ins Verhältnis gesetzt werden. Das Wiedemann-Franz-Gesetz (siehe Abschnitt 2.4) verknüpft die elektrische Leitfähigkeit mit dem Ladungsträgerbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit.

Auf Grund der wechselseitigen Abhängigkeiten der Transportkoeffizienten von der Ladungsträgerdichte findet man das Maximum der Gütezahl meist bei $n \approx 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, also bei hochdotierten Halbleitern [18]. In der Praxis bedeutet die Kombination von hoher Dotierung und möglicherweise dauerhaft hoher Anwendungstemperatur, dass die Löslichkeit der Fremdatome im Wirtsmaterial aus thermodynamischer Sicht ausreichend hoch sein muss, oder dass die Diffusion der Fremdatome kinetisch gehindert sein muss. Während die Materialien in der Anwendung stabil sein müssen, dürfen sie bei der Herstellung durchaus Nichtgleichgewichtsprozessen ausgesetzt werden, um die Ladungsträgerdichte und die Mikrostruktur zu optimieren.

Der Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit ist vor allem bei Materialien, deren Einkristalle eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, maßgeblich durch Nanostrukturierung reduzierbar, so dass eine Erhöhung der Gütezahl zu beobachten ist [18, 22]. Da die mittlere freie Weglänge der Phononen deutlich länger ist als diejenige der Ladungsträger, werden sie in nanostrukturierten Systemen stärker gestreut als die Ladungsträger [22]. Um die thermoelektrische Gütezahl mit Hilfe des Prinzips der unterschiedlich starken Korngrenzenstreuung zu steigern, ist vorrangig die Quantität der Korngrenzen maßgeblich, während ihre Qualität eine untergeordnete Rolle spielt [22]. In ausgedehnten Festkörpern kann durch verschiedene Verfahren der Nanostrukturierung eine hohe Korngrenzendichte erzeugt werden. Solche Festkörper werden auch als Nanokomposite bezeichnet [22].

Das Konzept, den Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturierung zu verringern, kann auf eine Vielzahl an Materialien übertragen werden [115 – 117], sofern die richtigen Längenskalen gefunden und hergestellt werden können. Als weiterer möglicher Einfluss der Mikrostruktur kann die Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten durch eine bevorzugte Streuung niederenergetischer Ladungsträger an elektrostatischen Barrieren nach Setos Modell (siehe Abschnitte 2.6.1 und 2.6.2) gezählt werden [118]. Während im Experiment eine Erhöhung des Leistungsfaktors beobachtet wird [118], widerlegen Bachmann *et al.* [119] rechnerisch, dass dies allein an der bevorzugten Streuung niederenergetischer Ladungsträger liegen kann.

Es sei angemerkt, dass eine große Bandlücke vorteilhaft für eine hohe thermoelektrische Gütezahl sein kann [22]: Da die thermische Anregung selbst bei hohen Temperaturen nicht ausreicht, um Minoritätsladungsträger über die Bandlücke hinweg anzuregen, wird weder der Seebeck-Koeffizient durch Kompensation mittels entgegengesetzt geladener Ladungsträger verringert, noch tragen Minoritätsladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit bei.

Porosität kann die thermoelektrische Gütezahl nur unter bestimmten Voraussetzungen erhöhen, was mehrfach am Beispiel Silizium gezeigt wurde [120 – 122]. Ein Schlüsselgedanke betrifft dabei die notwendige Regelmäßigkeit der Anordnung der Poren und ihre Form, während sich eine willkürliche Verteilung ungünstig auswirkt [120, 123].

Da elektrisch isolierende Fremdphasen nicht zum elektrischen Transport, aber zur Wärmeleitung beitragen, wirkt sich ihr Volumenanteil primär negativ auf die Gütezahl aus. Allerdings können sie in Form homogen verteilter Nanopräzipitate als zusätzliche Phononenstreuungszentren [124, 22] dienlich sein. Elektrisch leitfähige Nanopräzipitate, deren Transportenergiebänder eine sehr gute Übereinstimmung mit denjenigen der Umgebung aufweisen müssen, können die mittlere Ladungsträgerbeweglichkeit sogar signifikant erhöhen [125, 126, 19]. In Kombination mit einer verringerten Wärmeleitfähigkeit können solche Materialien sehr hohe Gütezahlen ($zT \approx 2$) erreichen [126, 19].

Insgesamt lässt sich feststellen, dass Mikrostruktur, Porosität und Fremdphasen nur dann einen günstigen Einfluss auf die Gütezahl haben, wenn sie die Wärmeleitfähigkeit signifikant verringern, ohne die Ladungsträgerbeweglichkeit zu sehr zu beeinträchtigen. Porosität und Fremdphasen könnten insofern einen positiven Einfluss haben, indem sie bei der Herstellung der Materialien einen günstigen Einfluss auf die Ausbildung der Mikrostruktur des Festkörpers nehmen (siehe auch Abschnitt 4.2). Da die erforderlichen Kenntnisse zur Herstellung und zur thermoelektrischen Charakterisierung sehr materialspezifisch sind, beschäftigen sich die beiden folgenden Kapitel mit den Eigenschaften der Materialien.

3 Materialeigenschaften: Diamant

Im Rahmen dieser Arbeit werden nanokristalline Festkörper aus bordotiertem Diamant und aus aluminiumdotiertem Zinkoxid hergestellt und deren für die Thermoelektrik relevante Eigenschaften untersucht. Dazu werden in diesem Kapitel die bei der Herstellung und der Charakterisierung zu beachtenden Eigenschaften von Diamant vorgestellt und literaturbekannte thermoelektrische Eigenschaften zusammengefasst. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den entsprechenden Eigenschaften von Zinkoxid.

Die einzige synthetische Methode, bei der ausgedehnte Diamanten im thermodynamischen Gleichgewicht hergestellt werden können, ist das Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT-Verfahren, engl. *high pressure, high temperature*). In diesem Verfahren wird das Ausgangsmaterial Graphit in die Modifikation Diamant umgewandelt [36 (S. 19 – 21)]. Unter Normalbedingungen ist Diamant metastabil [36 (S. 24)]. Dennoch kann er mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*) bei niedrigem Druck hergestellt werden [36 (S. 389)], indem seine Umwandlung in Graphit kinetisch gehindert wird [36 (S. 406)]. Bei der CVD wird die feste Phase aus gasförmigen Vorstufenmolekülen gewonnen. Der Dotierstoff wird *in situ* ebenfalls aus gasförmigen Vorstufenmolekülen umgesetzt, sodass er am Ende des Prozesses prinzipiell homogen verteilt und in Stoffmengenanteilen jenseits der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze enthalten sein könnte.

Während der CVD werden im heißen Reaktionsbereich Filme festen Materials auf großflächigen Substraten abgeschieden. Die resultierenden Filme weisen in zwei Raumrichtungen eine große Ausdehnung auf [36 (S. 391)]. In der dritten Raumrichtung sind sie zwischen wenigen und wenigen hundert Mikrometern dick. Sofern die mechanische Stabilität der abgeschiedenen Filme ausreicht, können sie vom Substrat abgelöst werden und als freistehende Folien untersucht werden.

Die Herstellung von Diamant mittels CVD ist mittlerweile gut erforscht und viele Parameter sind bekannt. Daher kann die CVD von Diamant großtechnisch in aufskalierten Anlagen durchgeführt werden [36 (S. 402)]. Im Rahmen dieser Arbeit werden allerdings erstmalig die

thermoelektrischen Eigenschaften von bordotiertem, nanokristallinem Diamant systematisch untersucht [1].

3.1 Dotierung und Löslichkeitsgrenze

Im Diamantgitter gelingt die Substitution von Kohlenstoff durch Bor verglichen mit anderen Elementen gut, da sie eine negative Bildungsenergie aufweist, zu der der geringe Unterschied der Atomradien von Bor und Kohlenstoff beiträgt [41 (S. 205)]. Bor besitzt ein Valenzelektron weniger als Kohlenstoff, sodass es sich bei bordotiertem Diamant um einen *p*-Typ-Halbleiter handelt [127, 128]. Das Akzeptorniveau befindet sich 0,37 eV oberhalb der Valenzbandkante [128, 38]. Mit steigendem Boranteil verringert sich die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit auf ca. 0,1 eV [128, 38], was der Ausbildung eines Störstellenbands zugeschrieben wird [38]. Der Übergang zu metallischer Leitfähigkeit in bordotiertem, einkristallinem Diamant findet bei Dotierstoffkonzentrationen ab ca. $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ statt [129].

Der Stoffmengenanteil von Bor χ_B wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Summe der Bor- und der Kohlenstoffatome bezogen. Absolute Stoffmengen werden mit n_i symbolisiert. Der Index *i* steht für ein Element, eine Phase oder eine Formeleinheit.

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_C} \quad (3.1)$$

Der Stoffmengenanteil an Bor lässt sich in die entsprechende Konzentration umrechnen, indem er mit der Kohlenstoffkonzentration in Diamant ($\rho_{\text{theoretisch}} \cdot N_A / M_C = 1,76 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) multipliziert wird. Dabei werden gegebenenfalls auftretende Unterschiede zwischen der tatsächlichen Dichte und der Reindichte des Diamants sowie zwischen der mittleren molaren Masse des dotierten Diamants und der molaren Masse von Kohlenstoff vernachlässigt.

In Graphit ist die thermodynamische Löslichkeitsgrenze von Bor gering und erreicht bei 2350 °C ein Maximum von $\chi_B = 2,35 \text{ at\%}$ [130]. Die thermodynamische Löslichkeitsgrenze von Bor in Diamant ließe sich ausschließlich nach sehr schneller Abkühlung des Festkörpers bestimmen, wobei diese unter Aufrechterhaltung eines sehr hohen Drucks erfolgen müsste. Bisher wurde die Löslichkeitsgrenze nur berechnet und beträgt demnach $\chi_B = 0,1 \text{ at\%}$ bei 1930 °C und 24 GPa [46]. Da die Synthese von Diamant mittels CVD kinetisch kontrolliert ist [36 (S. 406)], hängt die Konzentration an Bor auf substitutionellen Gitterplätzen sehr stark von den Prozessparametern ab. Beispielsweise finden Chen *et al.* [48] in polykristallinem CVD-Diamant eine Konzentration von $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($\chi_B = 0,3 \text{ at\%}$) an Bor auf substitutionellen Gitterplätzen, während die gesamte Borkonzentration zehnmal so hoch ist. Insbesondere in nanokristallinem Diamant, der eine hohe Defektdichte aufweist, nimmt Bor während

der Synthese möglicherweise thermodynamisch günstigere Positionen ein als substitutionelle Gitterplätze (siehe Abschnitt 3.3).

Die Bordotierung verändert das Raman-Spektrum von Diamant. Die charakteristische Diamantlinie bei einer Raman-Verschiebung mit der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1332 \text{ cm}^{-1}$ wird asymmetrisch verzerrt [131], und um $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ bilden sich breite Banden aus [132]. Bernard *et al.* [132] passen die Bande um $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ mit der Summe aus einer Gauß- und einer Lorentz-Verteilung an und finden empirisch, dass das Maximum der Lorentz-Verteilung quantitativ mit der mittels Sekundärionenmassenspektrometrie bestimmten, gesamten Borkonzentration in polykristallinen Diamantfilmen korreliert.

$$\begin{aligned}\chi_{\text{B,Raman}} &= \frac{8,44 \cdot 10^{30}}{1,76 \cdot 10^{23}} \cdot \exp(-0,048 \cdot \tilde{\nu}_{\text{max,Lorentz}} / \text{cm}^{-1}) \\ &= 4,80 \cdot 10^7 \cdot \exp(-0,048 \cdot \tilde{\nu}_{\text{max,Lorentz}} / \text{cm}^{-1})\end{aligned}\quad (3.2)$$

Diese Gleichung gilt für Borkonzentrationen von $3 \cdot 10^{20} - 1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, was Stoffmengenanteilen von $\chi_{\text{B}} = 0,2 - 5,7 \text{ at\%}$ entspricht.

3.2 Kornwachstum

Die CVD von Diamant ist in eine Keimbildungs- und eine Wachstumsphase zu unterteilen [36 (S. 406)]. In der Keimbildungsphase müssen ausreichend große Keime sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs gebildet werden, deren Wachstum nur unter kinetischer Kontrolle möglich ist [36 (S. 406)]. Ab einer kritischen Größe ist der Zerfall der metastabilen Keime kinetisch gehindert, und die Wachstumsphase schließt sich an [36 (S. 406)].

Keimbildung kann stattfinden, wenn die Substratoberfläche mit Fragmenten der kohlenstoffhaltigen Vorstufenmoleküle übersättigt ist [36 (S. 406)]. Der Kohlenstoff in den kleinsten Keimen ist sp^2 -hybridisiert, aber er wird durch hochreaktiven, atomaren Wasserstoff in die sp^3 -Hybridisierung überführt [36 (S. 391, 406), 128]. Weitere Kohlenwasserstoffradikale können sich unter Ersetzung des Wasserstoffs an die Keime anlagern, wobei die sp^3 -Hybridisierung aufrechterhalten wird [36 (S. 406)].

In der Wachstumsphase erfüllt der atomare Wasserstoff weiterhin mehrere wichtige Funktionen: Er erhält die sp^3 -Hybridisierung der Oberflächenatome aufrecht und verhindert damit den Kollaps der Oberfläche in eine rekonstruierte, graphitische Oberfläche, welche weiteres Diamantwachstum verhindern würde. Außerdem entfernt er selektiv Bereiche nicht sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs [36 (S. 406 – 407)].

Bei zufälliger Orientierung der Keime auf der Substratoberfläche entwickelt sich die Mikrostruktur eines polykristallinen Diamantfilms wie von van der Drift beschrieben [133, 37]: In Wachstumsrichtung bilden sich lange, stängelige Körner, die nach und nach benachbarte

Körner überwachsen. Die mittlere Korngröße senkrecht zur Wachstumsrichtung nimmt mit dem Abstand zum Substrat zu. Im Abstand von wenigen Mikrometern zum Substrat besitzen die meisten Körner noch annähernd isometrische Ausdehnungen in allen Raumrichtungen, und die mittlere Korngröße ist vergleichsweise klein.

Eine Methode zur Herstellung von nanokristallinem CVD-Diamant ist daher, das Filmwachstum frühzeitig abubrechen [37]. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Korngröße ist die Zusammensetzung der Gasatmosphäre während der CVD [37]: Wird der Volumenanteil der kohlenstoffhaltigen Vorstufenmoleküle erhöht, kommt es zu sekundärer Keimbildung auf der Oberfläche des Diamantfilms. Auf Grundlage von sp^2 -hybridisiertem, oder zumindest fehlorientiertem sp^3 -hybridisiertem, Kohlenstoff kann ein neues Korn in abweichender Kristallorientierung beginnen zu wachsen. Je häufiger dies geschieht, desto kleiner und isotroper ist der mittlere Korndurchmesser. Allerdings weist auf diese Weise hergestellter, nanokristalliner Diamant einen deutlich erhöhten Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff auf und er erscheint in Aufnahmen, die mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) gewonnen worden sind, weniger kristallin [37].

Wird ein Teil des Wasserstoffs in der Gasatmosphäre durch Edelgase ersetzt, kann ultranano-kristalliner Diamant (UNCD) entstehen, dessen Korngröße im unteren einstelligen Nanometerbereich liegt [37]. Die Korngröße in UNCD-Filmen mit einer Dicke von 1 – 2 μm ist homogen und isometrisch [134, 135] und soll auch in dickeren Filmen nicht zunehmen [134].

Im Raman-Spektrum von Diamant lässt sich sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff anhand der D-Bande um $\tilde{\nu} = 1350\text{ cm}^{-1}$ und der G-Bande um $\tilde{\nu} = 1570\text{ cm}^{-1}$ nachweisen. Die Intensität dieser Banden nimmt mit abnehmender Korngröße bzw. Defektdichte zu [136]. Zwei Schultern auf diesen Banden bei 1150 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} werden häufig allgemein der Nanokristallinität zugeschrieben, ihr tatsächlicher Ursprung wird jedoch *trans*-Polyethin-Strukturen in den Korngrenzen zugeschrieben [137].

Bei leichter Bordotierung wird mittels Raman-Spektroskopie zunächst ein Rückgang des Anteils an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff beobachtet [136]. Dieser geht mit einer Verringerung der Dichte an Flächendefekten einher, die erst bei einem Boranteil in der Gasphase (exkl. Wasserstoff) von $\chi_B \geq 0,6\text{ at\%}$ wieder zunimmt [138]. Die mittels REM ermittelte, offensichtliche Korngröße nimmt jedoch mit zunehmendem Boranteil bis $\chi_B \leq 0,6\text{ at\%}$ deutlich ab und bleibt bei höherem Boranteil bis $\chi_B \leq 2,0\text{ at\%}$ konstant [138].

3.3 Borverteilung und Fremdphasen

Durch die fast vollständige Absättigung der Oberfläche des Diamantfilms mit atomarem Wasserstoff sind immer nur wenige Stellen für die Chemisorption von Kohlenwasserstoffradikalen aus der Gasphase verfügbar [139 (S. 555)]. Eine anschließende laterale Migration wird durch die Absättigung behindert, und für eine thermisch aktivierte Desorption sind die typischen Substrattemperaturen von 600 – 1200 °C deutlich zu gering [139 (S. 555)]. Sofern der Einbau radikalischer Fragmente des borhaltigen Vorstufenmoleküls vergleichbar funktioniert, sollte eine zufällige Borverteilung entstehen.

Tatsächlich wird allerdings eine ungleichmäßige Verteilung beobachtet [140 – 143]. In homoepitaktisch abgeschiedenem CVD-Diamant, in dem der Boranteil insgesamt sehr klein ist, wird in (111)-orientierten Filmen eine zehnfach höhere Borkonzentration gemessen als in (100)-orientierten Filmen [140]. In polykristallinem, hochdotiertem Diamant ist die Borkonzentration in (111)-orientierten Bereichen fünfmal höher als in (100)-orientierten Bereichen [142]. Den Grund für den erleichterten Einbau von Bor in (111)-orientierten Oberflächen vermuten Wurzinger *et al.* [141] nicht in den Wachstumsmechanismen, sondern in der räumlichen Anordnung der Atome. Dazu sei angemerkt, dass das Auftreten von stufenförmigem Wachstum und Facettierung bei der CVD von Diamant aus mechanistischer Sicht nicht gut verstanden ist [139 (S. 556)].

Bei mittels des HPHT-Verfahrens hergestelltem, hochdotiertem Diamant ($T \approx 2400$ °C) werden eine deutliche Anreicherung von amorphem Bor entlang der Korngrenzen ($\chi_B \approx 95$ at%) sowie Präzipitate von Borcarbiden (B_4C , $B_{50}C_2$) beobachtet [144]. Nennenswerte Diffusion von Bor in Diamant tritt erst ab 1000 °C auf [145]. Bei dieser Temperatur ist der Diffusionskoeffizient von Bor im Einkristall in der Größenordnung von $10^{-17} - 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, und die Diffusion wird mit einer Energie von 4,2 eV thermisch aktiviert [40]. In polykristallinem Diamant ist der Diffusionskoeffizient von Bor bei 1000 °C mit $5,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ deutlich höher [145], da Defekte die Diffusion durch parallele Pfade erleichtern [40]. Aus demselben Grund nimmt auch der Diffusionskoeffizient von Bor in hochdotiertem Silizium mit zunehmendem Boranteil zu [146]. Es ist also davon auszugehen, dass einerseits der Diffusionskoeffizient von Bor in hochdotiertem, nanokristallinem Diamant im Vergleich zum gering dotierten Einkristall deutlich höher, aber im Vergleich zu anderen Materialien immer noch gering ist.

Dementsprechend ist eine Anreicherung von Bor an den Korngrenzen von mittels CVD hergestelltem Diamant nicht zu beobachten [141, 143], da die Synthesetemperatur deutlich geringer ist als im HPHT-Verfahren.

May *et al.* [147] beobachten, dass Gleichung 3.2 den Boranteil bei abnehmender Korngröße zunehmend unterschätzt. Sie begründen den Unterschied zum tatsächlichen Boranteil damit, dass nur Bor auf substitutionellen Gitterplätzen die Raman-Verschiebung der Bande um $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ beeinflusst. In nanokristallinen Filmen könne sich Bor jedoch zu einem großen Teil (bis zu 80%) auf interstitiellen Gitterplätzen, an Korngrenzen oder in amorphen Bereichen befinden [147].

3.4 Dichte

Die Reindichte von Diamant beträgt $3,514 \text{ g cm}^{-3}$, diejenige von Graphit $2,266 \text{ g cm}^{-3}$ [148 (S. 278)]. Graebner *et al.* finden eine sehr gute Übereinstimmung der Rohdichte dicker CVD-Diamantfolien ($l \approx 285 - 434 \text{ }\mu\text{m}$) mit der Reindichte von Diamant [149]. Bei dünneren Folien beobachteten sie eine mit abnehmender Dicke abnehmende Rohdichte, die sie mit einer deutlich erhöhten Korngrenzendichte und Porosität in der Anfangsphase des Wachstums begründen [150]. Diese Anfangsphase geht erst bei Dicken von $30 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ in das Wachstum größerer Diamantkörner über [150].

Bei nanokristallinem Diamant können beispielsweise Rohdichten von $3,24 \text{ g cm}^{-3}$ [151] oder um $3,0 \text{ g cm}^{-3}$ [152 (S. 106)] beobachtet werden. Letztere Angabe variiert mit der Korngröße und mit dem Volumenanteil der umgebenden Matrix. Aus diesem Volumenanteil kann prinzipiell die Dichte abgeschätzt werden [152 (S. 105 – 107)], wofür jedoch Annahmen zur Dichte der Matrix erforderlich sind. Sie könnte ähnlich der Reindichte von Graphit sein. Allerdings findet man in den Korngrenzen von nanokristallinem Diamant auch *trans*-Polyethin-ähnliche Strukturen [137]. Dessen Rohdichte beträgt ca. $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ [153 (S. 637)] bei einer Reindichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ [154], sodass ein möglicher Volumenanteil von Polyethin die Abschätzung der Rohdichte des nanokristallinen Diamants erschwert. Umgekehrt ist die die Abschätzung des Volumenanteils von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff bei bekannter Rohdichte einer nanokristallinen Diamantfolie gleichermaßen schwierig.

Im Vergleich mit der Verringerung der Dichte durch die Nanokristallinität wird die Verringerung der Dichte durch die Dotierung mit Bor als vernachlässigbar abgeschätzt, da sich die molaren Massen von Bor und Kohlenstoff sowie ihre Atomdurchmesser nur geringfügig unterscheiden und Bor nur in kleinen Stoffmengenanteilen eingebracht wird.

3.5 Spezifische Wärmekapazität

In Abbildung 3.1 sind die spezifischen Wärmekapazitäten von Diamant und von Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Während die beiden Modifikationen bei Temperaturen bis ca. $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ leicht unterschiedliche Wärmekapazitäten aufweisen, nähern sich die Werte bei höheren Temperaturen aneinander an.

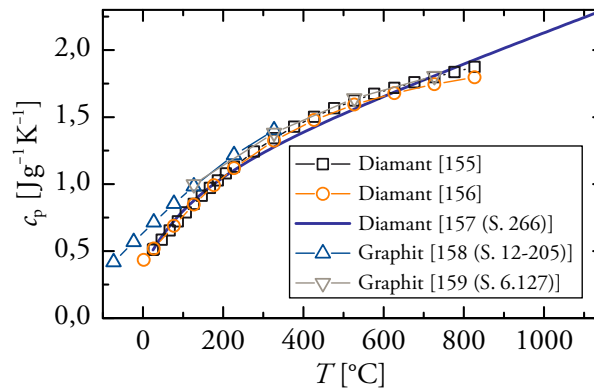


Abbildung 3.1:
Spezifische Wärmekapazität von Diamant und Graphit.

Nach der Regel von Dulong und Petit (Gleichung 2.51) ergibt sich für beide Modifikationen gleichermaßen eine spezifische Wärmekapazität von $c_p \approx 2,077 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert wird in Diamant laut Knacke *et al.* [157 (S. 266)] bei $T \approx 1228 \text{ K}$ erreicht, was etwa der Hälfte seiner Debye-Temperatur (2340 K [158 (S. 12-80)]) entspricht. Nach Knacke *et al.* steigt die Wärmekapazität zwar vergleichsweise stark, allerdings ergibt sich auch bei linearer Extrapolation der Hochtemperaturdaten von Raman [156] ein Faktor von nur 0,7 der Debye-Temperatur zum Erreichen des Dulong-Petit-Werts. Dies ist ungewöhnlich, da normalerweise beobachtet wird, dass dieser Wert erst bei Temperaturen weit jenseits der Debye-Temperatur erreicht wird [160 (S. 61)].

Wird der Diamant mittels CVD abgeschieden, ergibt sich allein aus der Herstellungsmethode kein Unterschied in der spezifischen Wärmekapazität [149]. Der Vergleich der Wärmekapazitäten von Diamant und Graphit ergibt, dass der Einfluss eines nicht vernachlässigbaren Massenanteils an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in nanokristallinem Diamant auf die spezifische Wärmekapazität sehr gering und insbesondere bei höheren Temperaturen vernachlässigbar ist. Auch bei Dotierung mit Bor ergibt sich nach der Regel von Dulong und Petit auf Grund des geringen Unterschieds der molaren Massen von Bor und Kohlenstoff ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Wärmekapazität.

3.6 Thermische Stabilität

An Luft beginnt die Oxidation von natürlichem Diamant bei einer Temperatur von ungefähr 805 °C, während nanokristalliner Diamant schon ab 680 °C oxidiert [161]. Die Umwandlung der metastabilen Diamantphase in Graphit findet in inerter Atmosphäre ab 1500 °C und in Luft bereits ab 630 °C statt [39]. Die Oxidation von Graphit beginnt bei einer um 50 °C niedrigeren Temperatur als die Oxidation von Diamant [161]. Oxidation und Phasenumwandlung finden in Luft bei ausreichend hohen Temperaturen gleichzeitig statt [161],

was die leicht geringere thermische Beständigkeit von nanokristallinem Diamant im Vergleich zu derjenigen von natürlichem Diamant erklären könnte. Diamant mit einer sehr hohen Dichte an Zwillingsgrenzen wiederum weist eine deutlich erhöhte thermische Stabilität in Luft auf [161].

3.7 Thermoelektrische Eigenschaften

Dieser Abschnitt fasst Studien zum thermoelektrischen Transport in bordotiertem Diamant zusammen. Dabei stellt er in weiten Teilen eine inoffizielle Übersetzung von Paragraph 2 in [1] dar, welcher urheberrechtlich geschützt ist (© 2014 *Elsevier*). Der Abdruck ist im Rahmen dieser Dissertation genehmigt. *Elsevier* macht sich die Übersetzung nicht zu eigen.

Revin [33] erkannte 1987 die mögliche Anwendung von Diamant als thermoelektrisches Wandlmaterial. Er maß einen Leistungsfaktor von $0,01 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ in einkristallinem, nominell undotiertem, *p*-leitendem CVD-Diamant und schrieb diesen beachtlichen Wert der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit zu. Nachdem die Entwicklung nanostrukturierter Materialien für die thermoelektrische Energiewandlung in den 1990er und 2000er Jahren (siehe Abschnitt 2.7) voranschritt, und UNCD entdeckt worden war, schlug Gruen die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von UNCD und verwandten Kompositmaterialien mit Kohlenstoff als Hauptbestandteil vor [34 (S. 173 – 178)].

Parallel dazu sagten Berechnungen des Leistungsfaktors eines Diamant-Graphit-Nanokomposits vorher, dass der Phonon-*Drag*-Effekt dimensionslose thermoelektrische Gütezahlen von weit über eins zur Folge haben könnte [35]. Der Phonon-*Drag*-Effekt wird gewöhnlich in defektarmen Halbleitern mit niedriger Ladungsträgerdichte ($n \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) beobachtet, indem deren Seebeck-Koeffizienten bei niedrigen Temperaturen durch diesen Effekt erheblich gesteigert werden [162 (S. 5-1 – 5-7), 163]. Auf Grund der hohen Debye-Temperatur von Diamant kann der Phonon-*Drag*-Effekt dort selbst bei Zimmertemperatur noch gut beobachtet werden, er dominiert den Seebeck-Koeffizienten bei dieser Temperatur aber nicht mehr [163]. Dass der Phonon-*Drag*-Effekt praktisch zur thermoelektrischen Energiewandlung genutzt werden kann, wird bezweifelt, da in den Wandlmaterialien zu hohe Ladungsträgerdichten erforderlich sind, als dass der Effekt noch zu beobachten wäre [70 (S. 57), 164].

Erstaunlicherweise gibt es nur wenige Studien, die den Seebeck-Koeffizienten von bordotiertem CVD-Diamant untersuchen [127, 165, 34 (S. 176), 166]. In keiner dieser Studien werden Messwerte außerhalb des Temperaturbereichs von ca. $\pm 50 \text{ K}$ um die Zimmertemperatur gezeigt. In einem neueren theoretischen Ansatz [167] werden Seebeck-Koeffizienten einiger gering *p*-dotierter CVD-Einkristalle in einem weiten Temperaturbereich (-100°C bis 700°C) aus Hall- und Leitfähigkeitsexperimenten berechnet. Hauptsächlich ältere Studien nutzen den Seebeck-Effekt, um die *p*-Typ-Leitfähigkeit nachzuweisen [128, 168 – 170]. Der

Mangel an experimentellen Daten mag durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Diamant zu begründen sein, welche zu experimentellen Schwierigkeiten führen kann [33, 165].

Um Diamant für die thermoelektrische Energiewandlung nutzen zu können, kommt der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit eine Schlüsselrolle zu, sodass der mittlere Korndurchmesser deutlich geringer sein muss als ein Mikrometer. In den 1990er Jahren wurde die CVD von Diamant im Hinblick auf möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit perfektioniert, um das Material zur Ableitung überschüssiger Wärme nutzbar zu machen [171, 172]. Dabei wurde herausgefunden, dass die stängelige Mikrostruktur polykristalliner Filme dafür verantwortlich ist, dass ihre Wärmeleitfähigkeit eine hohe Anisotropie aufweist und stark von der Dicke des Films abhängt: Dünne Filme besitzen eine geringere mittlere Korngröße, sodass sie, insbesondere senkrecht zur Wachstumsrichtung, eine viel geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen [173]. In *n*-Typ-UNCD kann die Wärmeleitfähigkeit auf $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [34 (S. 175)] gesenkt werden, allerdings bleiben die Auswirkungen auf andere Transporteigenschaften des untersuchten Films ungeklärt.

Wenn die Korngröße nur 3 – 5 nm beträgt, kann der Anteil sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs erheblich sein, beispielsweise 15 at% [174]. Zusätzliche Zustände in der Bandstruktur [36 (S. 364)] und eine Verbreiterung der π - und π^* -Bänder [37] könnten dann möglicherweise dafür sorgen, dass der elektrische Transport von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff dominiert wird [37]. In diesem Fall könnte man die Korngrenzen auch als eigenständige Phase betrachten [22, 174], in der eine Matrix aus graphitischem, amorphem und in *trans*-Polyethin-Strukturen gebundenem Kohlenstoff erheblich zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt [174].

Dennoch findet man in UNCD-Filmen nur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von ca. $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [175]. Zwar mag im Volumenanteil der Korngrenzen von UNCD ein signifikanter Anteil des Ladungstransports stattfinden. Die Erhöhung dieses Volumenanteils lässt sich jedoch nicht als Ansatz zur Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwenden, denn die Löcherbeweglichkeit in einkristallinem Diamant beträgt bei Zimmertemperatur $1200 - 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [49 (S. 789), 158 (S. 12-85)]. Auf Grund von Streuung an akustischen Phononen verringert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall oberhalb von Zimmertemperatur mit T^{-3} [176, 177 (S. 390)].

4 Materialeigenschaften: Zinkoxid

Zur Herstellung ausgedehnter Festkörper aus aluminiumdotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) werden häufig Pulver aus Zinkoxid und Aluminiumoxid mechanisch vermischt, kalt verdichtet und anschließend mit hoher Temperatur behandelt, um den Dotierstoff in das Kristallgitter einzubringen und das Gefüge zu versintern. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Prozesskette grundlegend modifiziert, sodass es sich für Zinkoxid um einen neuartigen Ansatz handelt. Die im folgenden dargestellte Prozesskette ist für Silizium in vergleichbarer Weise bereits etabliert [3, 4, 32].

1. Die Herstellung des zu verdichtenden Pulvers erfolgt mittels chemischer Gasphasensynthese (CVS, engl. *chemical vapor synthesis*) aus gasförmigen Vorstufenmolekülen. Zum einen werden die Synthesebedingungen der CVS so eingestellt, dass die hergestellten Partikel nanokristallin sind. Zum anderen findet die Aluminiumdotierung *in situ* während der Synthese statt, sodass das hergestellte Pulver eine homogenere Aluminiumverteilung aufweist als ein gemischtes Pulver aus Zinkoxid und Aluminiumoxid. Der aufwändige Prozess des nachträglichen Einbringens des Dotierstoffs entfällt. Die Zinkoxidphase kann in mittels CVS hergestellten Nanopartikeln weit jenseits der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze mit Aluminium dotiert sein [45, 31].
2. Die Verarbeitung des Pulvers zu einem ausgedehnten, nanokristallinen Festkörper erfolgt durch stromaktivierte, druckassistierte Verdichtung (CAPAD, engl. *current-activated, pressure-assisted densification*). Bei diesem Verfahren werden Wärmeenergie und Druck simultan eingetragen. Dadurch werden vergleichsweise kurze Prozesszeiten bei vergleichsweise geringen Temperaturen erreicht [178]. CAPAD erlaubt zudem die Verwendung hoher Heiz- und Kühlraten. Auf diese Weise ist trotz relativ niedriger Temperaturen eine hohe Verdichtung erreichbar [179]. Hohe Temperaturen und lange Prozesszeiten sollten vermieden werden, wenn eine hohe Korngrenzendichte und eine Dotierung jenseits der Löslichkeitsgrenze bewahrt werden sollen.

Wie bei der CVD von Diamant wird die feste Phase bei der CVS von Zinkoxid aus gasförmigen Vorstufenmolekülen gewonnen. Im Unterschied zur CVD von Diamant wird der synthetisierte Feststoff aber durch ein Trägergas aus dem heißen Reaktionsbereich transportiert und schnell abgekühlt. Die Zinkoxidpartikel müssen nachträglich verdichtet werden, während die Diamantfolien nach dem CVD-Prozess als ausgedehnte Festkörper vorliegen.

4.1 Dotierung und Löslichkeitsgrenze

Bei aluminiumdotiertem Zinkoxid handelt es sich um einen n -Typ-Halbleiter, da das zinksubstituierende Aluminium dreiwertig, Zink jedoch zweiwertig ist [43, 60]. Bei niedrigen Stoffmengenanteilen von Aluminium erzeugt jedes Fremdatom ein freies Elektron. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Stoffmengenanteil von Aluminium χ_{Al} immer auf die Summe der Metallatome bezogen. Ist die Verbindung vollkommen stöchiometrisch, entspricht die Summe der Stoffmengen der Metallatome der Stoffmenge an Sauerstoffatomen.

$$\chi_{\text{Al}} = \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}} \quad (4.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Um die Löslichkeit zu ermitteln, werden vollständig isotherme und äquilibrierte Proben von der jeweils angegebenen Temperatur sehr rasch abgekühlt, um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand, der sich bei hoher Temperatur einstellt, bei Zimmertemperatur untersuchen zu können. Selbst bei 1000 °C ist die Löslichkeit von Aluminium in der Zinkoxidphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit $\chi_{\text{Al}} \approx 0,01$ at% sehr gering und erreicht erst bei ca. 1500 °C einen Wert von 1 at%.

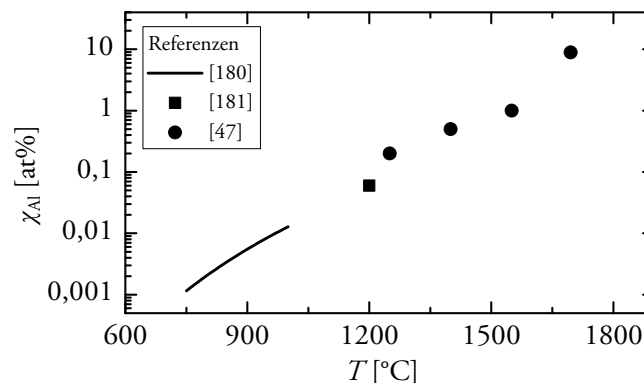


Abbildung 4.1:
Temperaturabhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht.

Wegen der geringen Löslichkeit kann die Ladungsträgerdichte in aluminiumdotiertem Zinkoxid nicht beliebig erhöht werden. Bei gegebenen Bedingungen besetzt Aluminium alle gemäß der zugehörigen Löslichkeitsgrenze substituierbaren Zinkplätze in der Zinkoxidphase. Überschüssiges Aluminium präzipitiert gemeinsam mit Zink und Sauerstoff in Form einer Fremdphase in der Zusammensetzung ZnAl_2O_4 (Zinkaluminat, ein sogenannter Spinell) [47]. Diese Spinellphase weist eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit auf [24].⁴

Um unterhalb von 1000 °C eine hohe Ladungsträgerdichte zu erreichen, muss mindestens ein Prozessschritt bei der Herstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid im thermodynamischen Nichtgleichgewicht ablaufen. Dazu kann das Zinkoxid beispielsweise bei sehr hohen Temperaturen gesintert und anschließend mit einer Rate abgekühlt werden, welcher das thermodynamische Gleichgewicht nicht folgen kann. Aluminium bleibt dann im Überschuss auf substitutionellen Gitterplätzen in der Zinkoxidphase erhalten. Nach solchen Prozessen werden Aluminiumanteile in Zinkoxid von $\chi_{\text{Al}} < 0,5 \text{ at\%}$ [182, 183], $\chi_{\text{Al}} \approx 1 \text{ at\%}$ [184, 185] oder sogar $\chi_{\text{Al}} \approx 2 - 3 \text{ at\%}$ [186] gefunden, welche dort ebenfalls als Löslichkeitsgrenze bezeichnet werden. Werden mehrere Proben mit einem zunehmenden Anteil an eingebrachtem Aluminium in einem solchen Prozess hergestellt, nimmt sowohl der Aluminiumanteil in der Zinkoxidphase als auch der Volumenanteil der Spinellphase zu [187].

Mittels einer weiteren Methode können sehr hohe Dotierstoffanteile in der Zinkoxidphase erreicht werden. Dabei wird der Dotierstoff von vornherein im thermodynamischen Nichtgleichgewicht eingebracht. Beispielsweise wird neben Zinkoxid keine zweite kristalline Phase beobachtet, wenn 20 – 30 at% Aluminium mittels Magnetronzerstäubung bei 400 °C in dünne Zinkoxidfilme [188] oder bis zu 37 at% Aluminium mittels CVS bei 800 °C in Zinkoxidnanopartikel [45] eingebracht werden.

Neben der Dotierung mit Aluminium sind weitere Arten der Dotierung möglich, die von der umgebenden Atmosphäre abhängen. Diese wird in Abschnitt 4.7 ausführlicher diskutiert.

4.2 Kornwachstum und Verdichtung

Bei der Herstellung aluminiumdotierten Zinkoxids mittels CVS ist zu beobachten, dass die resultierende mittlere Partikelgröße mit zunehmendem Aluminiumanteil abnimmt [189, 45, 31]. Auch beim Sintern pulverförmigen Ausgangsmaterials bei hoher Temperatur ist die Behinderung von Kornwachstum mit zunehmendem Stoffmengenanteil an Aluminium sowohl

⁴ Eigene Experimente bestätigen, dass die elektrische Leitfähigkeit von Zinkaluminat zwischen Zimmertemperatur und 800 °C geringer als 10^{-2} S m^{-1} ist. Eine solche Leitfähigkeit ist im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigbar gering, sodass Spinellpräzipitate als elektrisch isolierend angenommen werden.

für getrennte Pulver von Zinkoxid und Aluminiumoxid [190, 178, 183] als auch für aus der Flüssigphase gewonnene Pulver aluminiumdotierten Zinkoxids [181, 191, 184] belegt.

Unterhalb der Löslichkeitsgrenze wird die Behinderung des Kornwachstums durch die Verzerrung des Kristallgitters verursacht [184]. Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze bilden sich Spinellpräzipitate, welche das Kornwachstum reduzieren, indem sie Haftstellen an den Oberflächen der Körner ausbilden und eine Zugkraft auf die Oberflächen ausüben [181]. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze nimmt die resultierende Korngröße mit zunehmendem Aluminiumanteil weniger stark ab als unterhalb der Löslichkeitsgrenze, da das Kornwachstum durch die Spinellphase weniger stark behindert wird als durch die Verzerrung des Kristallgitters [184, 28].

Die Dynamik des Kornwachstums hat großen Einfluss auf die Verdichtung des pulverförmigen Ausgangsmaterials. Zhang *et al.* [184] finden bei einer Haltetemperatur von 1300 °C und einer Haltezeit von 8 h mit zunehmendem Aluminiumanteil ($\chi_{\text{Al}} \leq 6,0$ at%) eine monoton zunehmende Rohdichte, die sie mit einer Erleichterung der Verdichtung durch die abnehmende Korngröße begründen.

Die Beobachtungen von Han *et al.* [181] sind zunächst nicht so eindeutig. Laut ihnen erschwert ein zunehmender Aluminiumanteil bis $\chi_{\text{Al}} \leq 1,2$ at% zunehmend die Verdichtung im Vergleich zu undotiertem Zinkoxid bei Temperaturen bis 1200 °C und Haltezeiten bis 2 h. Dies erklären sie damit, dass die Fremdatome eine Verringerung der Sinterspannung hervorrufen, welche die Triebkraft für die Verdichtung darstellt. Mit Erhöhung der Sinter Temperatur auf 1400 °C erreichen alle dotierten Proben eine Dichte von ca. 98% der Reindichte, während die Rohdichte von undotiertem Zinkoxid unabhängig von der Sinter Temperatur bei ca. 95% der Reindichte bleibt. Hier führt die Behinderung des Kornwachstums durch die Spinellphase zu der erhöhten Rohdichte; der Effekt der kleineren Körner überwiegt den Effekt der verringerten Sinterspannung [181].

Mittels CAPAD ist eine hohe Rohdichte schon bei deutlich geringeren Temperaturen und deutlich kürzeren Haltezeiten erreichbar. Beispielsweise finden Kim *et al.* [178] mit einer Haltezeit von vier Minuten bei 1000 °C eine Rohdichte von 99% der Reindichte in einer Probe mit $\chi_{\text{Al}} = 2$ at%. Unter Verwendung hoher Heizraten (200 K min⁻¹) kann reines Zinkoxid bereits nach einer Haltezeit von zehn Minuten bei 400 °C eine Rohdichte von 97% der Reindichte erreichen [179].

4.3 Aluminiumverteilung und Präzipitation der Fremdphase

Innerhalb von mittels CVS bei 900 °C hergestellten aluminiumdotierten Zinkoxidnanopartikeln stellen Schilling *et al.* [31] eine inhomogene Aluminiumverteilung fest: Bei nominellen

Aluminiumanteilen von $\chi_{\text{Al,nominell}} \approx 0,3 - 1,3 \text{ at\%}$ befinden sich nur 8 – 13 at% der Aluminiumatome in der hoch geordneten vierfachen Koordination, die substitutionellen Gitterplätzen innerhalb der Zinkoxidphase zugeschrieben wird. Die große Mehrheit der Aluminiumatome wird in weniger geordneten vier-, fünf- und sechsfachen Koordinationen gefunden, bei deren Bildung kein Ladungsträger frei wird. Diese Strukturen sind nahe der Partikeloberfläche lokalisiert, während sich die substitutionell besetzten Gitterplätze bevorzugt im Inneren der Partikel befinden. Bei höheren Aluminiumanteilen beträgt der Anteil der Aluminiumatome auf substitutionellen Gitterplätzen nur noch etwa 5 at%. Bezogen auf alle Metallatome beträgt der maximal gefundene Anteil an Aluminiumatomen auf substitutionellen Gitterplätzen $\chi_{\text{Al,substitutionell}} \approx 0,6 \text{ at\%}$ [31], was die thermodynamische Löslichkeitsgrenze bei 900 °C weit überschreitet (siehe Abschnitt 4.1). Schilling *et al.* [31] finden in den mittels CVS hergestellten Nanopartikeln außer Zinkoxid in Wurtzit-Struktur keine weitere kristalline Phase.

Eine in Richtung der Korngrenzen zunehmende Aluminiumkonzentration wird auch nach der Verdichtung aluminiumdotierten Zinkoxids beobachtet. Die im Vergleich zum CVS-Prozess lange Verweildauer bei hoher Temperatur gibt Aluminium, selbst wenn sein Anteil gering ist, Gelegenheit, in Richtung der Korngrenzen zu diffundieren und dort mit Zink und Sauerstoff amorphe oder kristalline Verbindungen (insbesondere Zinkaluminat) einzugehen, die das Kornwachstum behindern [187, 191]. Dabei wird die Diffusion durch defektreiche Strukturen und durch Nichtstöchiometrien erleichtert [192, 193]. Selbst im Einkristall ist der Diffusionskoeffizient von Aluminium vom Aluminiumanteil und der Zink-Sauerstoff-Stöchiometrie abhängig [180, 193]. Bei 900 °C und hohem Aluminiumanteil in stöchiometrischem Zinkoxid beträgt er $9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, bei geringem Aluminiumanteil ist er ca. eineinhalb Größenordnungen geringer [180]. Die Diffusion wird mit einer Energie von 2,74 eV thermisch aktiviert [180].

Da die Spinellphase im verdichteten Festkörper keine freien Ladungsträger zur Verfügung stellt, wird im Folgenden ihr Anteil in Abhängigkeit vom Aluminiumanteil quantitativ abgeschätzt. Dazu wird angenommen, dass oberhalb einer festen Löslichkeitsgrenze von $\chi_{\text{Al}} = 0,5 \text{ at\%}$ jegliches Aluminium in Form der Spinellphase präzipitiert. Die in Anhang A dargestellte Berechnung ergibt die Volumenanteile der aluminiumdotierten Zinkoxidphase φ_1 und der Spinellphase φ_2 .

$$\varphi_1 = \begin{cases} 1, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{\rho_2 M_1 (400 - 600 \chi_{\text{Al}})}{\rho_2 M_1 (400 - 600 \chi_{\text{Al}}) + \rho_1 M_2 (200 \chi_{\text{Al}} - 1)}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (4.2)$$

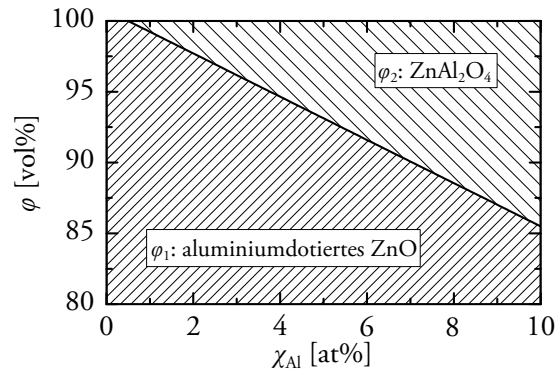


Abbildung 4.2:

Volumenanteile der aluminiumdotierten Zinkoxidphase und der Spinellphase in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Aluminium.

$$\varphi_2 = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{\rho_1 M_2 (200 \chi_{\text{Al}} - 1)}{\rho_2 M_1 (400 - 600 \chi_{\text{Al}}) + \rho_1 M_2 (200 \chi_{\text{Al}} - 1)}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (4.3)$$

Da Aluminium eine geringere Atommasse besitzt als Zink, sind die Dichte und die molare Masse der aluminiumdotierten Zinkoxidphase im Vergleich zur Dichte bzw. zur molaren Masse reinen Zinkoxids herabgesetzt. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze betragen die molare Masse der Spinellphase $M_2 = 183,350 \text{ g mol}^{-1}$ und die molare Masse der aluminiumdotierten Zinkoxidphase $M_1 = 81,197 \text{ g mol}^{-1}$. Die Reindichte der aluminiumdotierten Zinkoxidphase ist oberhalb der Löslichkeitsgrenze $\rho_1 = 5,597 \text{ g cm}^{-3}$. Die Reindichte der Spinellphase beträgt $\rho_2 = 4,163 \text{ g cm}^{-3}$ [194]. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze hängen die molare Masse und die Reindichte der aluminiumdotierten Zinkoxidphase linear vom Aluminiumanteil ab. Sie haben aber keinen Einfluss auf die Volumenanteile, da keine Spinellphase vorliegt.

Abbildung 4.2 veranschaulicht die berechneten Volumenanteile der beiden Phasen. Geht der Aluminiumanteil über die Löslichkeitsgrenze hinaus, bildet sich ein nicht vernachlässigbarer Volumenanteil der elektrisch isolierenden Spinellphase.

4.4 Reindichte des gemischten Systems

Die Reindichte des gemischten Gesamtsystems hängt ebenfalls vom Stoffmengenanteil an Aluminium ab. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze werden Zinkatome durch leichtere Aluminiumatome substituiert; oberhalb der Grenze nimmt die Spinellphase, deren Reindichte geringer ist als diejenige der aluminiumdotierten Zinkoxidphase, einen gewissen Volumenanteil ein.

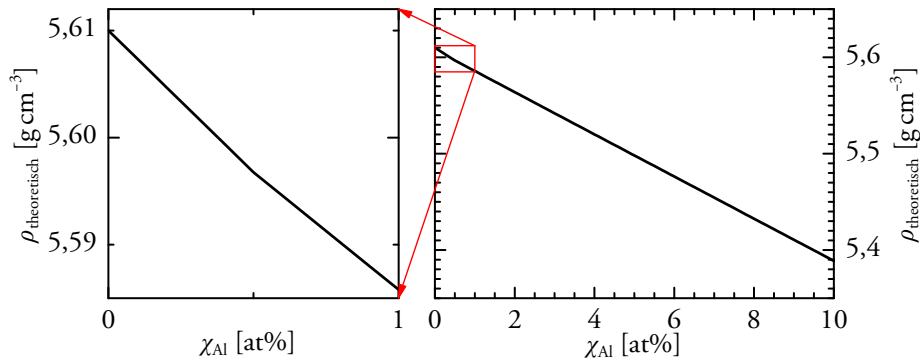


Abbildung 4.3:

Erwartete Reindichte des Zinkoxid-Spinell-Systems bei einer angenommenen Löslichkeitsgrenze von Aluminium bei $\chi_{\text{Al}} = 0,5 \text{ at\%}$.

Mit den gleichen Annahmen und Vernachlässigungen wie in Abschnitt 4.3 und Anhang A ergibt sich Gleichung 4.4 für die Reindichte des gemischten Gesamtsystems oberhalb der Löslichkeitsgrenze nach Einsetzen der Gleichungen 4.2 und 4.3 in Gleichung 2.35.

$$\rho_{\text{theoretisch}} = \frac{\rho_1 \rho_2 (M_2 (200 \chi_{\text{Al}} - 1) + M_1 (400 - 600 \chi_{\text{Al}}))}{\rho_1 M_2 (200 \chi_{\text{Al}} - 1) + \rho_2 M_1 (400 - 600 \chi_{\text{Al}})} \quad (4.4)$$

Unterhalb der Löslichkeitsgrenze wird angenommen, dass sich die Reindichte des Systems nur durch die Substitution von Zinkatomen durch Aluminiumatome verringert, ausgehend von der Reindichte undotierten Zinkoxids von $\rho_{\text{theoretisch, ZnO}} = 5,610 \text{ g cm}^{-3}$ [184]. Damit und aus Gleichung 4.4 ergibt sich die in Abbildung 4.3 dargestellte Abhängigkeit der Reindichte vom Stoffmengenanteil an Aluminium. Beispielsweise ist bei einem Anteil von $\chi_{\text{Al}} = 8 \text{ at\%}$ eine Reindichte von $\rho_{\text{theoretisch}} = 5,433 \text{ g cm}^{-3}$ zu erwarten.

4.5 Spezifische Wärmekapazität

In Abbildung 4.4 sind die spezifischen Wärmekapazitäten von Zinkoxid und von Zinkaluminat in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Für Zinkoxid zeigen die Ergebnisse verschiedener Studien eine gute Übereinstimmung. Größere Abweichungen ergeben sich für besonders kleine Korngrößen [113], die in Abschnitt 2.6.4 als mögliche Folge von adsorbiertem Gas diskutiert wurden. Eine Dotierung mit 2 at% Aluminium hat keine offensichtliche Differenz in der Wärmekapazität zur Folge [28]. Bei Zimmertemperatur liegt die von Knacke *et al.* gegebene Kurve [157 (S. 2348)] leicht über den Daten aus anderen Literaturstellen. Bei höheren Temperaturen stimmt sie gut mit anderen Literaturstellen überein.

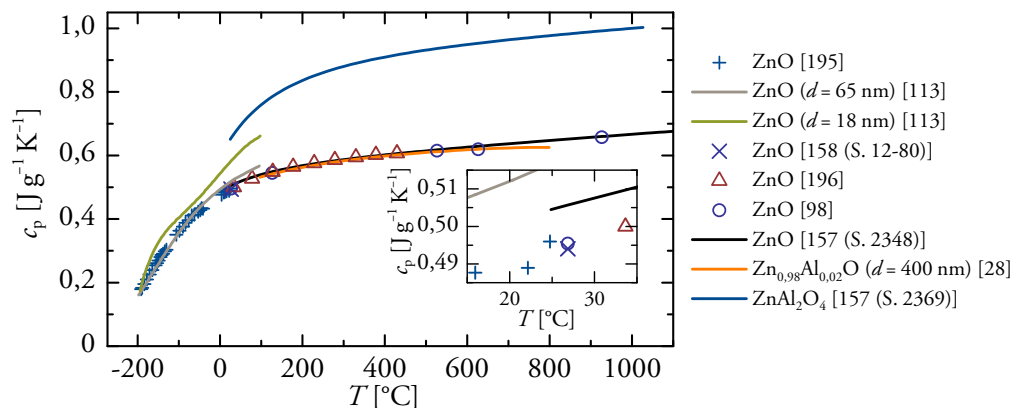


Abbildung 4.4:

Spezifische Wärmekapazität von undotiertem und aluminiumdotiertem Zinkoxid sowie Zinkaluminat. Nebenabbildung: Werte um Zimmertemperatur.

Nach der Regel von Dulong und Petit (Gleichung 2.51) ergibt sich für Zinkoxid eine spezifische Wärmekapazität von $c_p \approx 0,613 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert wird bei $T \approx 760 \text{ K}$ erreicht, dem 1,8-fachen der Debye-Temperatur von Zinkoxid (416 K [158 (S. 12-80)]). Eine leichte Aluminiumdotierung beeinflusst den nach der Regel von Dulong und Petit gegebenen Wert nur geringfügig.

Für Zinkaluminat ergibt die Regel von Dulong und Petit einen Wert von $c_p \approx 0,952 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert wird laut Literatur [157 (S. 2369)] bei $T \approx 890 \text{ K}$ erreicht. Die spezifische Wärmekapazität von Zinkaluminat liegt im in Abbildung 4.4 gezeigten Temperaturbereich 30% bis 50% über derjenigen von Zinkoxid.

Sofern Zinkaluminat als Fremdphasenausscheidung in Zinkoxid enthalten ist, erhöht sich die spezifische Wärmekapazität des Komposits. Beispielsweise liegt bei einem nominellen Aluminiumanteil von 2 at% der Massenanteil von Zinkaluminat bei ca. 1,7 wt% (siehe Tabelle A.1). Die spezifische Wärmekapazität des Komposits ist dann im Vergleich zu der des reinen Zinkoxids temperaturabhängig um ungefähr 0,5% bis 0,9% höher.

4.6 Thermische Stabilität

Der Tripelpunkt von Zinkoxid liegt bei 1975 °C und 107,4 kPa [197]. Bei diesen Bedingungen liegt Zinkoxid gleichzeitig fest, flüssig und gasförmig vor, wobei sich die Gasphase im Verhältnis 2:1 aus den Zersetzungsprodukten Zn(g) und O₂ zusammensetzt. Gasförmiges Zinkoxid wird nicht beobachtet [198], dennoch wird der Übergang von fester zu gasförmiger Phase als Sublimation bezeichnet [199].

Bei Zimmertemperatur ist Zinkoxid weiß. Beim Erhitzen an Luft erhält es eine gelbe Färbung. Diese Thermochromie wird Fallenzuständen zugeschrieben, die von überschüssigen Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen gebildet werden [148 (S. 642, 1208)]. Gasförmiger

Sauerstoff verlässt den Festkörper trotz des hohen Sauerstoffpartialdrucks in Luft, aber gleicht den Zinküberschuss im Festkörper bei Abkühlung wieder aus, sodass die Thermochromie reversibel ist [148 (S. 642, 1208)]. Bleibt ein Zinküberschuss nach schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten, erscheint Zinkoxid mit zunehmendem Überschuss gelb, grün, braun oder rot [148 (S. 1208)]. Bei aluminiumdotiertem Zinkoxid wird eine grünblaue, blaue oder dunkelblaue Färbung beobachtet. An der Oberfläche können weiße Ablagerungen von Zinkaluminat auftreten [183].

Um das Gleichgewicht der Reaktion von Zink mit Sauerstoff zu Zinkoxid zu beurteilen, hilft es, die Änderung der freien Enthalpie bei dieser Reaktion zu betrachten [148 (S. 307 – 308), 200]: Dass der Betrag der negativen Änderung der freien Enthalpie mit zunehmender Temperatur abnimmt, bedeutet, dass die Oxidationsreaktion bei einer höheren Temperatur thermodynamisch weniger günstig ist als bei einer niedrigeren Temperatur. Oberhalb des Siedepunkts von Zink (907 °C [148 (S. 1205)]) nimmt dieser Betrag mit zunehmender Temperatur deutlich stärker ab als unterhalb des Siedepunkts. Dies liegt an der größeren Abnahme an Entropie bei der Oxidationsreaktion, da der Gasphase oberhalb des Siedepunkts dreimal so viele Atome bzw. Moleküle entzogen werden wie unterhalb des Siedepunkts. Im Umkehrschluss ist oberhalb von etwa 900 °C eine deutliche Beschleunigung der Zersetzungsreaktion zu erwarten.

Wenn die umgebenden Partialdrücke unterhalb der für die betrachtete Temperatur geltenden Gleichgewichtsdrücke liegen, erhöht sich die Rate der Zersetzungsreaktion von Zinkoxid wesentlich. Insbesondere bei einem Sauerstoffpartialdruck unterhalb des Gleichgewichtsdrucks geht Sauerstoff im Überschuss aus dem Festkörper in die Gasphase über [148 (S. 642)]. Die Nichtstöchiometrie der verbleibenden, festen Zinkoxidphase ist nicht gleichbedeutend mit thermodynamischer Instabilität; vielmehr kann auch die nichtstöchiometrische feste Phase im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase stehen, wenn die dortigen Partialdrücke von Zink und Sauerstoff angepasst sind [148 (S. 642 – 643)].

Trotz der nicht trivialen Temperatur- und Druckabhängigkeiten werden in Standardwerken Mindesttemperaturen für die Verdampfung und die Sublimation in Luft (1300 °C bzw. 1800 °C) angegeben [201]. Eine stabile Schmelze wird jenseits der Temperatur des Tripelpunktes (1975 °C) nur dann beobachtet, wenn der Gesamtdruck der umgebenden, stöchiometrisch zusammengesetzten Gasphase (Zink zu Sauerstoff = 2:1) den Gesamtdruck am Tripelpunkt (107,4 kPa) wesentlich überschreitet [197, 201].

Im Kontakt mit Kohlenstoff kann Zinkoxid carbothermisch reduziert werden. Die Änderung der freien Enthalpie bei der Reaktion von Zinkoxid mit Kohlenstoff zu Zink und Kohlen-

stoffmonoxid ist oberhalb von 960 °C negativ und ihr Betrag nimmt mit zunehmender Temperatur zu [148 (S. 307 – 308)]. Eine genauere Betrachtung der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion zeigt, dass bereits eine Temperatur von $T = 900$ °C ausreicht, um innerhalb weniger Minuten einen kleinen Anteil festen Zinkoxids zu zersetzen [202].

4.7 Atmosphärenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von aluminiumdotiertem Zinkoxid hängt nicht nur von der Dotierung und den Volumenanteilen an Präzipitaten und Poren ab, sondern auch von der Historie der Temperatur- und Atmosphärenbehandlung. Die mit steigendem Zinküberschuss zunehmende Leitfähigkeit wird häufig mit zusätzlichen Ladungsträgern und Zuständen erklärt, die auf Grund von Sauerstofffehlstellen oder Zink auf Zwischengitterplätzen entstehen [183, 203 – 205].

Bei *in situ* Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Luft und bei reduziertem Druck beobachteten Takata *et al.* [203], dass die temperatur- und atmosphärenabhängige Änderung der Leitfähigkeit von der Porosität abhängt, da die unterschiedlichen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse den Gasaustausch mit der Atmosphäre beeinflussen. Die von ihnen gefundene Verringerung der Leitfähigkeit durch die Temperaturbehandlung an Luft und die Abhängigkeit von der Porosität wurden von Vogel-Schäuble *et al.* [204] bestätigt. Bei Dünnschichten zeigt sich der Einfluss von oxidierender und reduzierender Atmosphäre noch deutlicher [205]. Übereinstimmend wird berichtet, dass die durch eine Behandlung bei geringem Sauerstoffpartialdruck oder sogar mit aktiv reduzierendem Wasserstoff erzielte Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine anschließende Behandlung an Luft reversibel ist [203, 183, 205].

Die Ursache nicht intrinsischer Leitfähigkeit von undotiertem Zinkoxid ist umstritten. Van de Walle *et al.* [206, 42] führen zahlreiche Argumente an, dass keiner der Gitterdefekte, die prinzipiell zu nativer Dotierung führen können, die *n*-Typ-Leitfähigkeit von reinem Zinkoxid erklären kann. Sie führen die Leitfähigkeit auf Wasserstoff als extrinsischen Donator zurück, der ungewollt bei der Prozessierung des Materials eingebracht werden könnte [207, 42]. Diese Argumente wurden bei den neueren Studien der Atmosphärenabhängigkeit der Leitfähigkeit von aluminiumdotiertem Zinkoxid bisher nicht beachtet [183, 204, 205].

Eine thermische Behandlung bei 715 °C in Stickstoff und anschließende Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen führt zur Komplexbildung von interstitiellem Zink mit Stickstoff auf Sauerstoffplätzen [208]. Diese Defekte haben zwar eine hohe Konzentration an Donatorzuständen zur Folge, die aber von einer ebenso hohen Konzentration an Akzeptorzuständen kompensiert wird. Die resultierende Dichte beweglicher Ladungsträger ist sehr gering [208].

4.8 Thermoelektrische Eigenschaften

Die erste Vorstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid als thermoelektrisches Wandlermaterial erfolgte 1996 durch eine japanische Forschergruppe [24]. Ohtaki *et al.* zeigten, dass Zinkoxid mit einem Aluminiumanteil von $\chi_{\text{Al}} = 2 \text{ at\%}$ bei 1000°C eine dimensionslose thermoelektrische Gütezahl von $zT = 0,3$ erreichen kann. Diese Gütezahl übertrafen sie später geringfügig [25]. Bei der Verwendung nanopartikulären Ausgangsmaterials erreichten sie etwas geringere Werte [28]. Ihren Arbeiten folgten international zahlreiche weitere Studien.

Eine ausführliche Literaturübersicht wird in [209] gegeben. Diese Übersicht enthält keine Daten von zwei neueren Arbeiten: Jood *et al.* [26] und Nam *et al.* [27] finden ebenfalls hohe Gütezahlen. Die Studien mit den höchsten Gütezahlen sind in Abbildung 4.5a) zusammengestellt. Zum Vergleich ist eine Probe gezeigt, die die bisher höchste Gütezahl bei der Verwendung von Zinkoxid als Wirtsmaterial erreicht hat. Diese ist sowohl mit Aluminium als auch mit Gallium dotiert worden [25].

Auffällig an den beiden neueren Arbeiten ist, dass die Gütezahlen ab ca. 600°C stark ansteigen [26, 27]. Dies ist in beiden Fällen auf einen deutlich zunehmenden Leistungsfaktor zurückzuführen. Jood *et al.* [26] finden bei Zimmertemperatur eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Autoren nehmen an, dass diese mit zunehmender Temperatur zunächst leicht und oberhalb von 400°C stark zunimmt, da bei hohen Temperaturen auch Ladungsträger aus tiefen Donatorzuständen angeregt werden können. Oberhalb von 500°C nimmt zudem der Seebeck-Koeffizient stärker zu, da anstelle der Ladungsträgerstreuung an Korngrenzen zunehmend ihre Streuung an akustischen Phononen tritt [26]. Nam *et al.* [27] finden eine konstante Ladungsträgerdichte von $n \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und eine lineare Zunahme des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender Temperatur. Bei Temperaturen bis $T < 450^\circ\text{C}$ finden sie eine beinahe konstante Ladungsträgerbeweglichkeit. Zwischen 450°C und 800°C verdoppelt sich die Beweglichkeit. Diese starke thermische Aktivierung erklären die Autoren mit einer spontanen Erhöhung der Energiebarriere an den geladenen Korngrenzen [27]. Warum dies allerdings nicht eine sprunghafte Verringerung der Beweglichkeit nach sich ziehen soll, wird nicht deutlich.

Im Gegensatz zu diesen beiden neueren Arbeiten [26, 27] ist bei den meisten anderen Studien eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit zu finden, welche lediglich schwach mit zunehmender Temperatur abnimmt [209]. Ein solches Verhalten beobachteten auch Ohtaki *et al.* bei der ersten Vorstellung von Zinkoxid als thermoelektrisches Wandlermaterial [24]. Vermutlich sind die Ladungsträgerdichten in diesen Proben deutlich höher. Die Abnahme der Leitfähigkeit dürfte auf die Streuung der Ladungsträger an Phononen zurückzuführen sein.

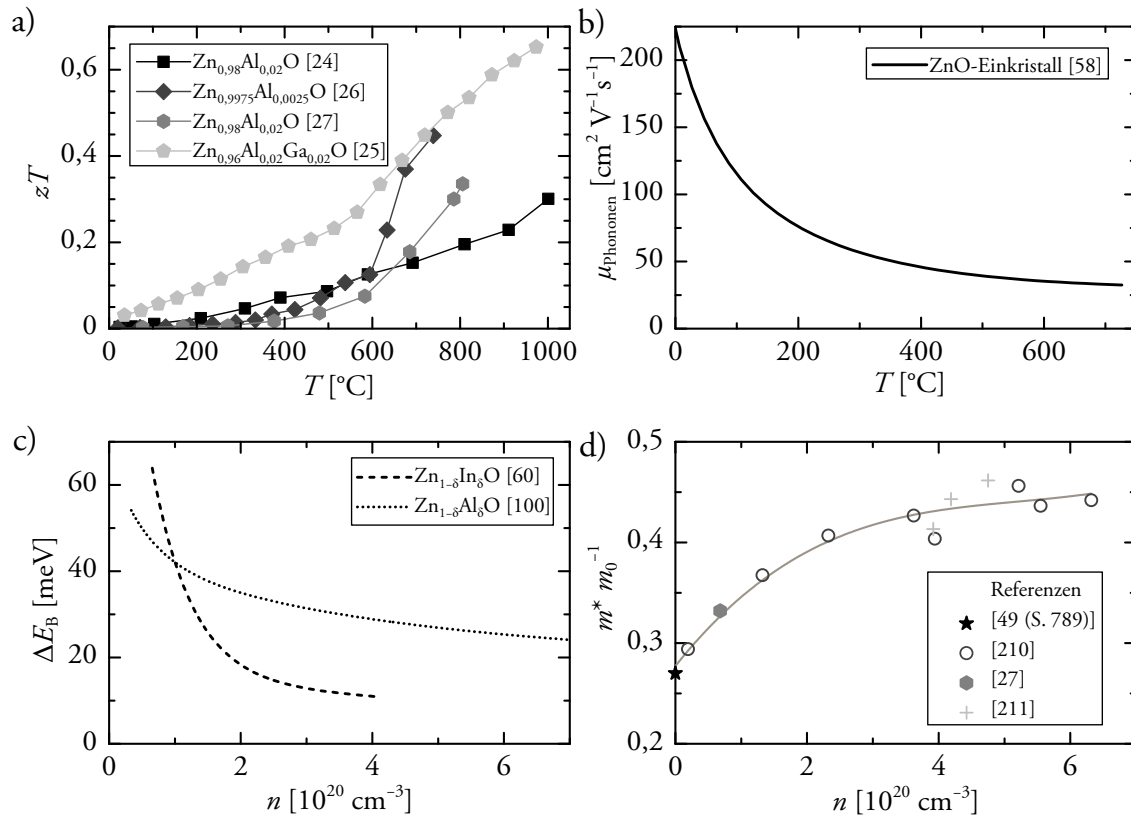


Abbildung 4.5:

- Zusammenstellung der höchsten bisher erreichten dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahlen von aluminiumdotiertem Zinkoxid. Zum Vergleich ist auch die Gütezahl einer mit Gallium kodotierten Probe gezeigt.
- Der Anteil der Ladungsträgerstreuung an Phononen dominiert die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bei hohen Temperaturen.
- Die Höhe der Energiebarriere an geladenen Korngrenzen nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte reziprok ab (siehe Abschnitt 2.6.1), wenn die Fallendichte als konstant angenommen wird [60]. Nimmt die Fallendichte mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu, ist eine weniger starke Abnahme zu beobachten [100].
- Abhängigkeit der effektiven Zustandsdichtemasse der Elektronen in aluminiumdotiertem Zinkoxid von der Ladungsträgerdichte. Die Anpassung wurde mittels eines Polynoms dritten Grades durchgeführt.

In gering dotierten Einkristallen ist dieser Einfluss sehr deutlich. Während die Ladungsträgerbeweglichkeit bei Zimmertemperatur $180 - 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt [158 (S. 12-90), 49 (S. 789)], wird sie durch eine Erhöhung der Temperatur auf 150 °C halbiert [58]. Bis 700 °C nimmt sie auf ungefähr $25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ab [58]. Abbildung 4.5b) verdeutlicht den Anteil der Streuung an Phononen, welcher in weiten Temperaturbereichen oberhalb der Zimmertemperatur dominiert.

Die im Vergleich zu anderen Metalloxiden hohe Elektronenbeweglichkeit begründet gleichzeitig, dass in Jonker-Analysen (siehe Abschnitt 2.3) von aluminiumdotiertem Zinkoxid vergleichsweise große Abszissenabschnitte [82] gefunden werden. Bei Zimmertemperatur finden Ohtaki *et al.* [182] laut [82] $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 10,9$ bis $12,0$ und bei 800°C $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 11,7$ bis $12,8$. Der Abszissenabschnitt der Probenserie, zu der die in Abbildung 4.5 gezeigte Probe von Ohtaki *et al.* gehört, beträgt $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 12,4$ bei 900°C [24]. Die aus den Abszissenabschnitten bei hohen Temperaturen berechneten maximalen Leistungsfaktoren variieren von $(\alpha^2 \sigma)_{\text{max}} \approx 0,5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ bis $1,4 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [82].

Hinsichtlich der thermoelektrischen Energiewandlung wird als größter Nachteil von Zinkoxid seine hohe Wärmeleitfähigkeit gewertet [209]. Tatsächlich beträgt die Wärmeleitfähigkeit des Einkristalls in Wurtzit-Struktur bei Zimmertemperatur $60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [158 (S. 12-81)] und in polykristallinen Festkörpern je nach mittlerer Korngröße $10 - 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [209]. Jood *et al.* [26] und Nam *et al.* [27] beobachten eine Verringerung auf $7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. auf $8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei die mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmte mittlere Korngröße 65 nm bzw. 200 nm betrug.

Han *et al.* [28] stellen durch eine erweiterte Analyse mittels Callaways Modell fest, dass Phononen hoher Frequenz bevorzugt an Fremdphasenpräzipitaten gestreut werden, während Korngrenzen den Transport niederfrequenter Phononen einschränken. Bei hohen Temperaturen dominiert daher die Streuung an Fremdphasenpräzipitaten, und die mittlere Korngröße spielt eine untergeordnete Rolle [28]. Bei ca. 800°C beträgt die Wärmeleitfähigkeit immerhin noch $2,5 - 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [209], Nam *et al.* geben $2,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an [27]. Jood *et al.* extrapolieren ihre bei Zimmertemperatur gemessene Wärmeleitfähigkeit mittels Callaways Modell auf $1,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 750°C [26]. Um diese niedrigen Werte zu erreichen, verwenden Jood *et al.* und Nam *et al.* vergleichsweise niedrige Temperaturen zur Verdichtung der Festkörper, nämlich 950°C bzw. 900°C [26, 27]. Nam *et al.* verdichten den Festkörper mittels CAPAD. Verdichtungen mittels CAPAD werden in weiteren Studien durchgeführt, führen dort aber nicht zu erhöhten thermoelektrischen Gütezahlen [185, 178, 212].

Die Verdichtung bei niedrigen Temperaturen bedingt allerdings ebenfalls eine vergleichsweise niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit. Jood *et al.* [26] beobachten bei Zimmertemperatur eine Beweglichkeit von $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und Nam *et al.* [27] finden $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In Festkörpern mit größeren Körnern werden Beweglichkeiten von $20 - 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet [182]. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Beweglichkeit in Dünnschichten von $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ab [213].

Laut Abschnitt 2.6.1 nimmt die Höhe von Energiebarrieren an geladenen Korngrenzen reziprok mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab. Wie Abbildung 4.5c) zeigt, wird diese Annahme anhand von indiumdotiertem Zinkoxid experimentell bestätigt, wobei die Dichte der Fallenzustände in der Korngrenze als konstant angenommen wird [60]. Bei zunehmender Dichte der Fallenzustände nimmt die Barrierenhöhe weniger stark ab [100]. Die Barrierenhöhe beträgt in beiden Fällen wenige zehn Millielektronenvolt.

In Abbildung 4.5d) ist die effektive Zustandsdichtemasse in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte dargestellt. Sie beträgt im undotierten Einkristall $m^* = 0,27 \cdot m_0$ [49 (S. 789)]. In dotiertem, polykristallinem Zinkoxid steigt sie mit zunehmender Ladungsträgerdichte von $0,3 - 0,47 \cdot m_0$ für $n < 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [210]. Nam *et al.* bestimmen sie für $n \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu $m^* = 0,332 \cdot m_0$ [27]. Dazu tragen sie das Produkt $\alpha \cdot n^{2/3}$ gegen die Temperatur auf und ermitteln die effektive Zustandsdichtemasse aus der Steigung der sich ergebenden Geraden (siehe auch Gleichung 2.22) [27]. Dieses Verfahren ähnelt der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus der temperaturabhängigen Steigung des Seebeck-Koeffizienten, bei der die effektive Zustandsdichtemasse als bekannt vorausgesetzt wird (siehe Gleichung 2.23).

Durch das absichtliche Einbringen von Mikro- oder Nanoporosität erhöhen Ohtaki *et al.* [214 – 216] die thermoelektrische Gütezahl auf $zT \geq 0,5$ und liegen damit weit über allen in Abbildung 4.5d) gezeigten Daten von aluminiumdotiertem Zinkoxid. Sie beobachten gleichermaßen eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit wie auch der elektrischen Leitfähigkeit, aber eine deutliche Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten. Die genannten Arbeiten finden bisher allerdings nur sehr wenig Beachtung in der internationalen Literatur.⁵ Die Autoren selbst bemängeln Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit einer homogenen Porenverteilung [25].

⁵ Laut der wissenschaftlichen Suchmaschine *Scopus* (*Elsevier*, Amsterdam, Niederlande) wurden die drei Arbeiten [214 – 216] bisher in Summe lediglich neun Mal zitiert (Stand: 02.12.2015).

5 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Prozesse verwendet, um nanokristalline Festkörper zum einen aus bordotiertem Diamant und zum anderen aus aluminiumdotiertem Zinkoxid zur thermoelektrischen Charakterisierung herzustellen. In beiden Prozessen wird die feste Phase aus gasförmigen Vorstufenmolekülen synthetisiert. Die experimentellen Parameter bei den Synthesen und der weiteren Verarbeitung bestimmen die räumliche Ausdehnung einkristalliner Körner und werden so gewählt, dass die Körner möglichst Durchmesser in der Größenordnung von 10 – 100 nm aufweisen. Daher werden zur Herstellung, Prozessierung und Charakterisierung der beiden thermoelektrischen Materialien zum Teil Methoden der Nanotechnologie benötigt.

Die Herstellung nanokristalliner Festkörper aus der Gasphase wird als *bottom-up*-Ansatz bezeichnet, da die Nanostruktur aus kleineren Elementen, den gasförmig vorliegenden Molekülen, aufgebaut wird. Im Gegensatz dazu wird die Realisierung nanostrukturierter Festkörper aus Elementen mit gröberer Struktur als *top-down*-Ansatz bezeichnet. Beim *bottom-up*-Ansatz werden Selbstassemblierungsprozesse genutzt [217], was ein Verständnis der im konkreten Fall zugrunde liegenden thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten erfordert.

Durch die Charakterisierung der Zwischenprodukte und der nanokristallinen Festkörper kann das Verständnis der bei der Herstellung stattfindenden Prozesse vertieft und eine zielgerichtete Optimierung ermöglicht werden. Dazu werden einerseits die thermoelektrischen Eigenschaften gemessen. Andererseits werden die sie bestimmenden, strukturellen und chemischen Eigenschaften charakterisiert. Zusätzlich erfolgen Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Materialien.

5.1 Herstellung nanokristalliner Diamantfolien

Die Diamantfolien werden mittels CVD in einem Schritt direkt aus der Gasphase gewonnen. Das vielleicht einfachste Verfahren zur Abscheidung von Diamant ist die Heißdraht-CVD (HFCVD, engl. *hot filament CVD*), bei der die Reaktanden thermisch aktiviert werden. Der

apparative Aufwand ist vergleichsweise gering, und bei Verwendung eines angemessenen Drahtnetzes lassen sich größere Flächen ausreichend homogen beschichten [36 (S. 403)].

5.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Es werden zwei Reihen von Folien in kommerziellen HFCVD-Anlagen hergestellt. Dazu stehen zwei Anlagen von *Cemecon AG* (Würselen, Deutschland) zur Verfügung.⁶ Alle zur Abscheidung der Diamantfolien verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Eine Reihe wird in der im Folgenden mit „A“ bezeichneten Anlage *CC800/8* hergestellt. In dieser Anlage werden bei jedem Beschichtungsprozess gleichzeitig drei mit wenig Bor dotierte Siliziumwafer mit jeweils 101,6 mm Durchmesser beidseitig beschichtet. Zur Abscheidung der mit A1 bis A5 bezeichneten Folien wird ausschließlich der Volumenanteil des borhaltigen Vorstufenmoleküls variiert, wobei der Volumenanteil an Wasserstoff entsprechend angepasst wird.

Zur Herstellung der Folien der anderen Reihe wird eine größere, aber ähnlich gebaute Anlage des Typs *CC800/9 Dia XL* verwendet. In dieser mit „B“ bezeichneten Anlage werden bei jedem Prozess sechs gering dotierte Wafer mit jeweils 152,4 mm Durchmesser beidseitig beschichtet. Bei der Herstellung der mit B0 bis B3 bezeichneten Folien wird einerseits der Zufluss des borhaltigen Vorstufenmoleküls variiert, und andererseits werden weitere Parameter (Zufluss der gasförmigen Kohlenstoffquelle, Kammerdruck) angepasst. Mit Hilfe dieser Anpassungen soll gleichzeitig eine hohe Korngrenzendichte und ein hoher Boranteil erzielt werden.

Vor dem HFCVD-Prozess werden die zur Beschichtung vorgesehenen Substrate (Siliziumwafer) in eine Suspension von nanokristallinen Diamantpartikeln ($4,2 \pm 0,5$ nm) in Ethanol getaucht, um eine hohe Bekeimungsdichte [218] zu erreichen.

Die Beschichtung findet bei reduziertem Druck in einer Atmosphäre statt, die hauptsächlich aus Wasserstoff besteht. Als Kohlenstoffquelle dient Methan, das in Volumenanteilen von wenigen Prozent hinzugefügt wird. Als Vorstufenmolekül für die Bordotierung wird Trimethylborat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, TMB) verwendet. TMB ist bei Zimmertemperatur flüssig. Es wird außerhalb der Beschichtungskammer in einem eigenen Gefäß verdampft und der Atmosphäre in sehr geringem Anteil ohne zusätzliches Trägergas hinzugefügt. Die Volumenanteile der Gase werden durch Massenflussregler eingestellt. Der Prozessdruck wird konstant gehalten und beträgt wenige hundert Pascal.

⁶ Die HFCVD-Prozesse wurden von Dipl.-Ing. Jonas Fecher, AG Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (PD Dr. Stefan Rosiwal), *Universität Erlangen-Nürnberg*, durchgeführt.

Tabelle 5.1:

Parameter zur Herstellung der nanokristallinen Diamantfolien und ihre Schichtdicken.

Tabelle nach Tabelle 1 in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

Folie	Beschich- tungsanlage	Volumenanteil TMB φ_{TMB} [vol%]	Volumenanteil Methan φ_{Methan} [vol%]	Druck [Pa]	abgeschiedene Dicke [μm]
A1		0,01	3,6	800	21
A2	A:	0,02	3,6	800	21
A3	<i>Cemecon</i>	0,03	3,6	800	23
A4	<i>CC800/8</i>	0,04	3,6	800	23
A5		0,05	3,6	800	23
B0 ^(a)	B:	–	3,0	600	23
B1	<i>Cemecon</i>	0,02	1,8	200	57
B2	<i>CC800/9</i>	0,15	5,0	600	59
B3	<i>Dia XL</i>	0,15	4,4	600	72

^(a) Folie B0 wird in anderen Anlage als die Folien B1, B2 und B3 abgeschieden. Bis auf eine fehlende Zuleitung für TMB ist die Anlage baugleich. Sie wird nie zur Abscheidung dotierter Folien verwendet.

Die zu beschichtenden Wafer werden in beiden Anlagen aufrecht zwischen vertikalen, zuvor aufgekohnten Wolframdrähten gehalten. Diese Drähte werden resistiv auf bis zu 2300 °C geheizt. Dadurch werden Wasserstoff, Methan und TMB zersetzt [36 (S. 403)], sodass atomarer Wasserstoff, Methylradikale und radikalische Fragmente von TMB als bordotierter Diamant auf den Wafern abgeschieden werden (siehe Abschnitt 3.2). Die Wafer werden vorrangig durch die Rekombination von Wasserstoffradikalen an ihrer Oberfläche geheizt, während von den Filamenten ausgehende Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion eine in der Reihenfolge der Aufzählung abnehmend wichtige Rolle spielen [219 (S. 126)]. Die Temperatur der Wafer beträgt während des gesamten Prozesses 750 – 900 °C.

Die thermoelektrische Charakterisierung ist einfacher und genauer, wenn der abgeschiedene Film vor seiner Charakterisierung vom Substrat getrennt wird und somit als freistehende Folie vorliegt. Eine ausreichende mechanische Stabilität ist jedoch erst ab einer Filmdicke von wenigen zehn Mikrometern zu erwarten. Deshalb werden die HFCVD-Prozesse entsprechend lange durchgeführt. Nach 100 – 160 Stunden Prozessdauer betragen die Schichtdicken der Folien aus Anlage A gut 20 μm , während die dotierten Folien aus Anlage B ca. 60 – 70 μm aufweisen.

5.1.2 Vorbereitung von Folienstücken für die Charakterisierung

Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit werden rechteckige Folienstücke mit ca. 9×2 mm verwendet. Die Temperaturleitfähigkeit wird an runden Folienstücken mit 20 – 24 mm Durchmesser gemessen. Diese Formen werden gewonnen, indem ein Laserstrahl ihre äußeren Ränder über die gesamte Schichtdicke verbrennt. Anschließend werden die vorstrukturierten Folienstücke abgelöst, indem die Wafer in einem Hochleistungsschallbad behandelt werden. Durch diese Behandlung delaminieren die Folienstücke, wobei der Prozess durch ihre innere Verspannung begünstigt wird [220, 221].

Die runden Folienstücke können ohne weitere Verarbeitung charakterisiert werden. Die rechteckigen Folienstücke werden, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, mit Hilfe von Silberleitlack auf der größten Seitenfläche von quaderförmigen Aluminiumoxidsubstraten ($10 \times 3 \times 2$ mm) befestigt. Der Lack wird an ihren kurzen Rändern (2 mm) aufgetragen. Dabei wird vermieden, dass Silberleitlack zwischen Folie und Substrat gelangt. Der Lackrand verläuft möglichst parallel zum Rand des Folienstücks. Mit den ebenfalls mit Silberleitlack zu beschichtenden Endflächen des Quaders (3×2 mm) werden über die Kanten hinweg elektrische Kontakte hergestellt. Die Endflächen werden mit Graphitfolien beklebt.

Alle thermoelektrischen Transportkoeffizienten werden in einer Richtung gemessen, die in der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung liegt. Die zugehörige Ortskoordinate wird im Folgenden immer mit x bezeichnet. Der Wachstumsrichtung wird die Ortskoordinate y zugeordnet.

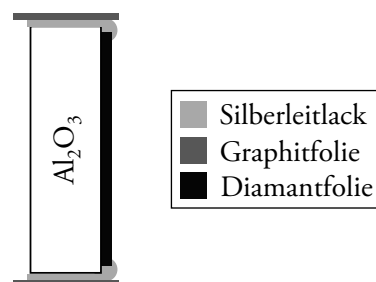


Abbildung 5.1:

Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit vorbereitetes Folienstück aus nanokristallinem Diamant.

Abbildung nach Abbildung 1(a) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

5.2 Herstellung nanokristalliner Zinkoxidproben

Im Gegensatz zur einstufigen Herstellung der Diamantfolien mittels HFCVD erfolgt die Herstellung der nanokristallinen Zinkoxidproben in zwei Schritten: Zunächst werden Nanopartikel mittels CVS produziert.⁷ Das nanopartikuläre Pulver wird anschließend durch CAPAD zu ausgedehnten, nanokristallinen Festkörpern verdichtet.⁸

Nach der Synthese von aluminiumdotierten Zinkoxidnanopartikeln mittels CVS kann der Aluminiumanteil in Zinkoxid deutlich oberhalb der Löslichkeitsgrenze liegen (siehe Abschnitte 4.1 und 4.3). Anschließende Temperaturbehandlungen erlauben dem Dotierstoff, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand anzustreben (siehe Abschnitte 4.1 bis 4.3). Die Verdichtung hochdotierter Partikel mittels CAPAD und mögliche weitere thermische Behandlungen lassen sich bei geschickter Wahl der Prozessparameter dazu nutzen, die Dichte freier Ladungsträger einzustellen, indem die optimale Menge an Aluminium auf substitutionellen Gitterplätzen der Zinkoxidphase eingestellt wird. Überschüssiges Aluminium kann genutzt werden, indem es in Richtung der Korngrenzen diffundiert und dort das Kornwachstum einschränkt (siehe Abschnitt 4.2). Präzipitate der Spinellphase, die durch die Reaktion von überschüssigem Aluminium mit Zinkoxid an den Korngrenzen entstehen, stellen bezüglich des thermoelektrischen Transports Streuzentren für Phononen und Ladungsträger dar. Für eine optimale thermoelektrische Gütezahl darf ihr Volumenanteil nicht zu groß werden, da ansonsten das Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zum Gitterbeitrag der Wärmeleitfähigkeit ungünstig verschoben wird (siehe Abschnitte 2.5.3 und 2.7). Daher werden hauptsächlich Pulver mit $\chi_{\text{Al,nominell}} \leq 2 \text{ at\%}$ verwendet, bei denen der Anteil von Aluminiumatomen auf substitutionellen Gitterplätzen am größten ist ([31], siehe Abschnitt 4.3). Zum Vergleich wird ein Pulver mit $\chi_{\text{Al,nominell}} = 8 \text{ at\%}$ unter denselben Bedingungen verarbeitet.

In einer von zwei Versuchsreihen findet die Verdichtung mittels CAPAD bei 900 °C statt. Auf diese maximale Temperatur wird der Verdichtungsprozess beschränkt, um die carbothermische Reaktion der Nanopartikel mit dem graphitischen Presswerkzeug (siehe Abschnitt 4.6) zu vermeiden. Diese Temperatur erscheint gleichzeitig günstig, um einerseits ausreichend thermische Energie für die Verdichtung des Gefüges und für die Diffusion von Aluminium zur Verfügung zu stellen, und um andererseits das Kornwachstum einzuschränken.

⁷ Alle CVS-Prozesse wurden von Dr. Carolin Schilling, AG Nanopartikel-Prozesstechnik (Prof. Markus Winterer), *Universität Duisburg-Essen*, zum Teil im Rahmen gemeinsam betreuter, studentischer Projektarbeiten, durchgeführt.

⁸ Alle CAPAD-Prozesse wurden von Dr. Devendraprakash Gautam, AG Nanopartikel-Prozesstechnik (Prof. Markus Winterer), *Universität Duisburg-Essen*, zum Teil im Rahmen gemeinsam betreuter, studentischer Projektarbeiten, durchgeführt.

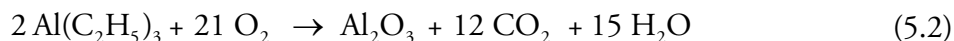
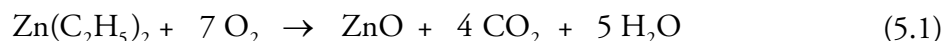
In der anderen Versuchsreihe werden die Pulver bei 700 °C verdichtet. Die deutlich niedrigere Temperatur soll Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Verdichtung, der Dotierstoffpräzipitation und der Entwicklung der Mikrostruktur erlauben. Weitere Aussagen dieser Art können aus nachträglichen thermischen Behandlungen bei höheren Temperaturen gewonnen werden.

5.2.1 Synthese der Nanopartikel

Die zentrale Einheit im experimentellen Aufbau zur Synthese von Zinkoxidnanopartikeln mittels CVS ist ein Heißwandreaktor. Dessen von außen auf 900 °C geheiztes Rohr aus Aluminiumoxid wird von Helium, welches als Trägergas für die Vorstufenmoleküle dient, und von Sauerstoff, mit welchem die Vorstufenmoleküle reagieren, durchflossen. Der Druck am Gasauslass wird auf 2 kPa geregelt.

Die zunächst flüssigen, metallorganischen Vorstufenverbindungen Diethylzink ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und Triethylaluminium ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) befinden sich in zwei durch Ölbäder auf konstanten Temperaturen gehaltenen Gefäßen. Die Temperaturen (22 – 55 °C bzw. –5 bis –2 °C) bestimmen den jeweiligen Dampfdruck. Verdampfte Vorstufenmoleküle werden mit konstanten Volumenströmen von Helium (60 – 75 sccm bzw. 30 – 60 sccm) aus den Gefäßen in den Reaktor getragen. Die Temperaturen der Ölbäder und die Volumenströme des Trägergases werden dazu genutzt, das Stoffmengenverhältnis der Vorstufenmoleküle im Reaktor zu steuern. Sie sind berechnet, um nominelle Aluminiumanteile von 0, 1/2, 1, 2 und 8 at% zu erreichen.

Die Vermischung mit Sauerstoff, dessen Volumenstrom 1000 sccm beträgt, erfolgt erst in der heißen Zone des Reaktors. Bei idealerweise vollständiger Umsetzung der gasförmigen Vorstufenmoleküle beschreiben die Gleichungen 5.1 und 5.2 die dort stattfindenden chemischen Reaktionen [31].



Die im Einzelnen stattfindenden Prozesse und Mechanismen, die zur Bildung fester aluminiumdotierter Zinkoxidnanopartikel führen, werden ausführlich in anderen Arbeiten erläutert [44, 45, 31, 222].

Die Partikel werden schließlich in einem thermophoretischen Sammler abgeschieden. Nach Ende einer Synthese von einigen Stunden Dauer wird das nanopartikuläre Pulver in einer Ausbeute von wenigen Gramm aus dem Sammler entnommen.

5.2.2 Verdichtung der Nanopartikel

Die Nanopartikel werden in einer CAPAD-Anlage *HP D 5/2* von *FCT Systeme GmbH* (Rauenstein, Deutschland) verdichtet. Das nanopartikuläre Pulver wird dazu in ein Presswerkzeug aus Graphit gefüllt. Der Innendurchmesser der Matrize beträgt 2 cm. Durch Auskleidung mit Graphitfolien werden entsprechende Flächen des Presswerkzeugs vor dem direkten Kontakt mit dem Pulver geschützt. Die die Innenfläche der Matrize schützende Folie wird zuvor an ihrer Außenseite mit elektrisch isolierendem Bornitrid beschichtet, um den bei CAPAD zum Heizen verwendeten Strom hauptsächlich durch die Stempel und das Pulver fließen zu lassen. Zur Verringerung von Temperaturgradienten senkrecht zur Strom- und Pressrichtung [223, 224] wird die Matrize mit einem Graphitfilz ummantelt. Nicht vermieden werden können Temperaturgradienten parallel zur Strom- und Pressrichtung. Diese werden durch den Peltier-Effekt an den Grenzflächen zwischen nanopartikulärem Pulver und den Pressstempeln hervorgerufen und können daher bei Verwendung von Gleichstrom und graphitischen Pressstempeln nicht vermieden werden [5].

Nach Vorverdichtung des Pulvers bei 12 MPa wird das befüllte Presswerkzeug in die Vakuumkammer der CAPAD-Anlage eingebracht. Die Kammer wird während des Prozesses mit Argon bei einem Druck von ca. 500 Pa gespült. Abbildung 5.2 zeigt am Beispiel der Verdichtung von mit nominell 8 at% Aluminium dotierten Zinkoxidnanopartikeln, wie sich die wichtigsten Parameter während des Prozesses ändern. Zunächst wird der uniaxiale Druck auf die Stempel langsam auf den maximal verwendbaren Druck von 35 MPa erhöht. Anschließend wird ein gepulster Gleichstrom zum resistiven Heizen des Pulvers verwendet. Der Strom wird wiederholt für je 10 ms an- und für 5 ms ausgeschaltet. Bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C wird eine im zeitlichen Mittel konstante Spannung mit einem quadratischen Mittelwert (QMW) von ca. 3,7 V angelegt, die einen Strom parallel zur Presskraft zur Folge hat. Der QMW der Stromstärke beträgt wenige hundert Ampere.

Der obere Pressstempel ist ausgehöhlt, damit ein Pyrometer die Temperatur nahe des eingefüllten Pulvers messen kann. Sobald diese Temperatur 400 °C überschreitet, wird die Heizleistung der Anlage auf Grundlage dieser Temperatur geregelt. Die Heizrate wird auf 100 K min⁻¹ festgelegt. Die maximale Temperatur von 700 °C oder 900 °C wird für 3 Minuten gehalten. Anschließend wird die Heizleistung verringert, um eine Kühlrate von 100 K min⁻¹ zu erreichen. Unterschreitet die Temperatur 500 °C, wird die Heizleistung abgeschaltet und der Druck auf die Stempel langsam verringert.

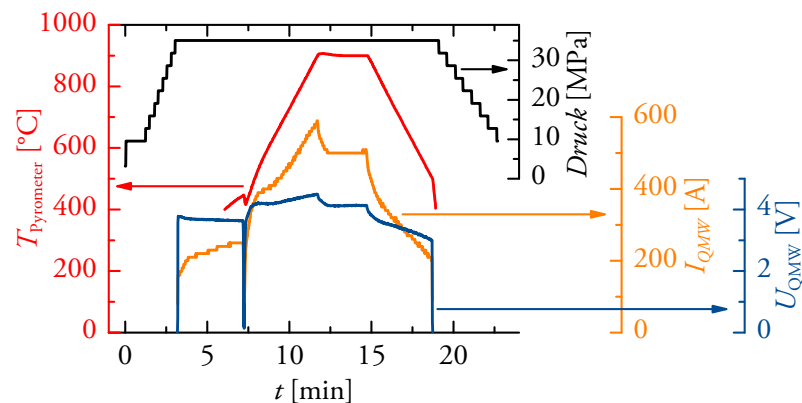


Abbildung 5.2:

Parameter bei der Verdichtung von Zinkoxidnanopartikeln mit nominell 8 at% Aluminiumanteil mittels CAPAD: Temperatur, uniaxialer Druck auf die Stempel, Strom und Spannung.

Nach Abschluss des CAPAD-Prozesses wird die Probe aus dem Presswerkzeug entnommen. An ihren Oberflächen haften allseitig die zur Auskleidung des Werkzeugs verwendeten Graphitfolien. Die Probe selbst ist zylindrisch geformt. Ihr Durchmesser beträgt 2 cm. Bei Verwendung von üblicherweise 1 – 1,5 g Pulver wird eine Dicke von 0,5 – 1,0 mm erzielt.

Bei 900 °C verdichtete Proben aus Zinkoxid werden mit „Z9“ bezeichnet, bei 700 °C verdichtete Proben mit „Z7“. Der nominelle Aluminiumanteil des Ausgangspulvers in at% wird mit einem Bindestrich angefügt, zum Beispiel „Z9-½“ oder „Z7-8“.

Da der CAPAD-Prozess bei einem sehr geringen Sauerstoffpartialdruck und in einem graphitischen Presswerkzeug durchgeführt wird, ist eine ausgeprägte Nichtstöchiometrie des verdichteten Zinkoxids möglich. Die thermoelektrische Charakterisierung wird anlagenbedingt ebenfalls bei sehr geringem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt, sodass die Stöchiometrie während der Messungen möglichst konstant gehalten wird.

5.2.3 Vorbereitung von Probenstücken für die Charakterisierung

Um aus den verdichteten Zinkoxidproben Probekörper zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften zu präparieren, werden eine Schleifmaschine *TegraPol-21* und eine Präzisionstrennmaschine *Accutom-50* von *Struers GmbH* (Willich, Deutschland) verwendet. Zunächst wird jede Probe mittels Schleifen allseitig von den Graphitfolien aus dem CAPAD-Prozess befreit.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten ist es erforderlich, zwischen den Messstellen einen Abstand von einigen Millimetern zu erreichen. Daher werden für diese Messung quaderförmige Probekörper von ungefähr $10 \times 2 \times (0,5 - 1,0)$ mm

präpariert. Durch die notwendige räumliche Ausdehnung ist die Richtung der Messung festgelegt: Alle in dieser Arbeit aufgeführten Werte für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten von nanokristallinem Zinkoxid beziehen sich auf die Richtung senkrecht zur Press- und Stromrichtung während der Verdichtung. Dieser Richtung wird im Folgenden immer die Ortskoordinate x zugeordnet.

Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erfordert im Gegensatz dazu einen Probekörper, der in zwei Raumrichtungen eine Ausdehnung von einigen Millimetern aufweist, dafür aber in der dritten Raumrichtung eine Dicke von einem Millimeter unterschreiten darf. Daher werden für diese Messung quaderförmige Probekörper mit ungefähr $10 \times 10 \times (0,5 - 1,0)$ mm präpariert. Die Messanordnung bedingt, dass an solchen Probekörpern die Temperaturleitfähigkeit parallel zur Press- und Stromrichtung (Ortskoordinate: y) bestimmt wird. Prinzipiell wäre es denkbar, einen gleich großen Quader aus kleineren Probekörpern zusammenzusetzen (zum Beispiel zehn Probekörper mit $10 \times 1 \times (0,5 - 1,0)$ mm), die jeweils um 90° gedreht in einem speziellen Halter fixiert werden könnten, sodass ihre Temperaturleitfähigkeit in der gleichen Richtung wie der Leistungsfaktor gemessen werden könnte. Die zur Verfügung stehende Menge an Material und der zu erwartende Verschnitt erlauben eine derartige Probenpräparation allerdings nicht.

Allgemein handelt es sich bei der Verdichtung mittels CAPAD um ein Verfahren, das wegen der Anisotropie der uniaxialen Presskraft und des dazu parallelen Stroms Anisotropien in den Mikrostrukturen der hergestellten Proben begünstigen könnte. In mittels CAPAD verdichteten Festkörpern, die aus isotropen, aluminiumdotierten Zinkoxidnanopartikeln hergestellt wurden, wurden allerdings bisher keine [28] oder nur geringe [225] Anisotropien gefunden. Deshalb und auf Grund der geringen Menge an zur Verfügung stehendem Probenmaterial werden die thermoelektrischen Transportkoeffizienten in unterschiedlichen Richtungen bestimmt.

Als Hilfsmittel zum Trennen und Schleifen der Proben wird thermoplastischer Kleber verwendet. Dieser wird in Aceton entfernt. Vor der Charakterisierung werden abschließend alle Probekörper für 5 Minuten bei 150°C an Luft getrocknet. Im Anschluss an Dichtemessungen nach dem Archimedes-Prinzip (siehe Abschnitt 5.3.2) ist eine wiederholte Trocknung notwendig.

5.2.4 Thermische Nachbehandlung

Thermische Behandlungen der Zinkoxidproben im Anschluss an den CAPAD-Prozess bieten die Möglichkeit, die Probeneigenschaften nachträglich zu verändern. Dabei können auch Temperaturen oberhalb von 960°C verwendet werden, die bei der Verdichtung mittels

CAPAD zu einer carbothermischen Reaktion führen würden (siehe Abschnitt 4.6). Bei thermischen Nachbehandlungen können außerdem weitaus höhere Heiz- und Kühlraten eingesetzt werden.

Solche raschen thermischen Behandlungen (RTA, engl. *rapid thermal annealing*) werden in einem Infrarotofen *MILA-5000-P-N* von *Ulvac-Riko, Inc.* (Yokohama, Japan, Vertrieb in Deutschland durch *Ulvac GmbH*, Garching) durchgeführt. Dieser wird dazu mit einem Stickstoffstrom von 14 slm bei Atmosphärendruck gespült. Die maximalen Temperaturen von 900 °C, 1000 °C oder 1150 °C werden für je 20 Sekunden gehalten. Die Heiz- und Kühlraten betragen 45 K s^{-1} . An die Bezeichnungen von auf diese Weise behandelten Proben werden die Kürzel „-R9“, „-R10“ bzw. „-R11,5“ angehängt.

5.3 Dichtebestimmung und Berechnung von Porosität

Grundsätzlich ist die Dichte eines Festkörpers als seine Masse pro Einheitsvolumen festgelegt. Allerdings muss bei porösen Festkörpern unterschieden werden, ob das Volumen der Poren in die Betrachtung einbezogen werden soll oder ob die Dichte unter Ausschluss des Porenvolumens von Interesse ist. Abhängig davon muss die Messmethode gewählt werden.

Zur Ermittlung von Massen und Gewichtskräften wird eine Analysenwaage *XS205* von *Mettler-Toledo (Schweiz) GmbH* (Greifensee, Schweiz, Vertrieb in Deutschland durch *Mettler-Toledo GmbH*, Gießen) verwendet.

5.3.1 Ermittlung der Rohdichte

Die geometrischen Abmessungen der Probekörper bzw. der Folienstücke werden mittels einer Mikrometerschraube bestimmt. Die Schichtdickenbestimmung der Diamantfolien erfolgt mittels Elektronenmikroskopie. Das auf diese Weisen äußerlich messbare Gesamtvolumen enthält alle Arten von Poren. Das Verhältnis aus Masse und äußerlich messbarem Volumen entspricht daher der Rohdichte ρ . Die Bestimmung der Rohdichte erfolgt an Probekörpern bzw. Folienstücken mit möglichst großem Volumen, um Messabweichungen zu verringern (siehe Abschnitt 5.6.5).

5.3.2 Ermittlung der Dichte nach dem Archimedischen Prinzip

Bei der Ermittlung der Dichte nach dem Archimedischen Prinzip werden die auf einen Probekörper wirkenden Gewichtskräfte F_G in Abhängigkeit von dem ihn umgebenden Fluid (Luft oder eine Flüssigkeit) bestimmt. Dabei ist das von ihm verdrängte Volumen zur Auftriebskraft proportional. Der Vergleich ergibt die Archimedes-Dichte $\rho_{\text{Archimedes}}$.

$$\rho_{\text{Archimedes}} = \frac{F_{\text{G,in Luft}}}{F_{\text{G,in Luft}} - F_{\text{G,in Flüssigkeit}}} \cdot (\rho_{\text{Flüssigkeit}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}} \quad (5.3)$$

Bei einem unporösen Festkörper entspricht die Archimedes-Dichte der Rohdichte. In offene Poren eines porösen Festkörpers hingegen dringt die Flüssigkeit mit der Zeit ein. Die Dynamik dieses Vorgangs hängt vom Volumenanteil der offenen Poren, von ihrer Größenverteilung und von den zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche wechselwirkenden Kräften ab.

An getrockneten Probekörpern aus nanokristallinem Zinkoxid wird zur Bestimmung der Archimedes-Dichte zunächst jeweils die in Luft auf sie wirkende Gewichtskraft gemessen. Anschließend wird jeder Probekörper für einige Stunden in Wasser gelegt, da die Oberfläche von Zinkoxid hydrophil ist [226]. Wenn selbst bei Bewegung des Probekörpers im Wasser keine Luftblasen mehr aufsteigen, wird die auf ihn wirkende Gewichtskraft in Wasser gemessen. Die so ermittelte Archimedes-Dichte ignoriert somit alle für Wasser zugänglichen Poren. Unter der Annahme, dass die Mehrheit der offenen Poren von Wasser gefüllt wird, entspricht die Archimedes-Dichte ungefähr der mittleren Dichte von festem Material und geschlossenen Poren.

Bei der Ermittlung der Dichte von Diamantfolien nach dem Archimedischen Prinzip wird keine Bildung von Luftblasen beobachtet, sodass die Bestimmung der Gewichtskräfte unmittelbar nacheinander erfolgen kann.

5.3.3 Berechnung der offenen und der geschlossenen Porosität

Nach Ermittlung der Rohdichte (siehe Abschnitt 5.3.1) und mit der Abschätzung der Reindichte des gemischten Systems aus aluminiumdotiertem Zinkoxid und der Spinellphase (siehe Abschnitt 4.4) lässt sich die Porosität der Proben abschätzen. Der Volumenanteil aller Poren φ_{Poren} ergibt sich aus dem Vergleich der Rohdichte mit der Reindichte, der gleichzeitig eine Umformung von Gleichung 2.36 darstellt.

$$\varphi_{\text{Poren}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{theoretisch}}} \quad (5.4)$$

Unter der Annahme, dass die Flüssigkeit bei der Ermittlung der Dichte nach dem Archimedischen Prinzip (siehe Abschnitt 5.3.2) alle offenen Poren füllt, lässt sich die Gesamtporosität in offene und geschlossene Poren aufteilen. Der Volumenanteil der geschlossenen Poren $\varphi_{\text{geschlossene Poren}}$ ergibt sich aus dem Vergleich der Archimedes-Dichte mit der Reindichte.

$$\varphi_{\text{geschlossene Poren}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Archimedes}}}{\rho_{\text{theoretisch}}} \quad (5.5)$$

Der Volumenanteil der offenen Poren $\varphi_{\text{offene Poren}}$ ergibt sich als Differenz zwischen Gesamtporosität und Volumenanteil geschlossener Poren.

$$\varphi_{\text{offene Poren}} = \varphi_{\text{Poren}} - \varphi_{\text{geschlossene Poren}} = \frac{\rho_{\text{Archimedes}} - \rho}{\rho_{\text{theoretisch}}} \quad (5.6)$$

5.4 Charakterisierung von Mikrostruktur und Zusammensetzung

5.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Untersuchungen werden mittels REM in einem *JSM-7500F* von *Jeol Ltd.* (Tokio, Japan, Vertrieb in Deutschland durch *Jeol (Germany) GmbH*, Eching) durchgeführt. Zumeist wird die Topographie mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen. Das Gerät bietet zudem die Möglichkeit, Aufnahmen von Nanopartikeln mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) zu erstellen.⁹

REM-Aufnahmen der Draufsicht auf die Wachstumsseite der Diamantfolien werden quantitativ bezüglich der in der Aufnahme erkennbaren Korngröße ausgewertet. Dazu werden die senkrecht projizierten Flächen der Körner mit Hilfe der Software *ImageJ* (*National Institutes of Health*, Bethesda, MD, Vereinigte Staaten von Amerika) umrissen und ihre Inhalte gemessen. Dabei werden unterschiedliche Ausrichtungen der Facetten und von anderen Körnern verdeckte Bereiche vernachlässigt. Unabhängig von den tatsächlichen Formen werden die so ermittelten Flächen als kreisförmig angenommen und ihre zugehörigen Durchmesser berechnet. Bei dem Ergebnis handelt es sich also um die Äquivalentdurchmesser der projektionsflächengleichen Kreise. Ihr arithmetisches Mittel könnte ein ungefähres Maß dafür sein, welche Strecke ein Ladungsträger oder ein Phonon parallel zur Richtung der Messung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten im Mittel zurücklegen kann, ohne auf eine in der REM-Aufnahme erkennbare Korngrenze zu treffen. Daher wird dieses arithmetische Mittel als mittlerer Korndurchmesser d bezeichnet.

Die den thermoelektrischen Transport tatsächlich bestimmenden Eigenschaften der Mikrostruktur können durch die ermittelten Werte nur näherungsweise beschrieben werden. Dabei sind mehrere Ungenauigkeiten zu beachten. Zunächst sind in REM-Aufnahmen nicht alle Korngrenzen erkennbar oder diese üben auf Grund ihrer unterschiedlichen Beschaffenheit einen unterschiedlichen Einfluss auf die Transporteigenschaften aus. Zudem nimmt der Korndurchmesser senkrecht zur Wachstumsrichtung in CVD-Diamant mit zunehmender

⁹ Die REM- bzw. RTEM-Aufnahmen wurden zum Teil von Dr. Christian Notthoff, AG Nanopartikel-Prozesstechnik (Prof. Markus Winterer), *Universität Duisburg-Essen*, erstellt. Alle Aufnahmen von Nanopartikeln und verdichteten Proben aus Zinkoxid wurden von ihm im Rahmen gemeinsam betreuter, studentischer Projektarbeiten erstellt. Aufnahmen von Diamantfolien stammen zu einem kleinen Teil von ihm.

Schichtdicke zu [173]. In der Draufsicht kann jedoch nur der offensichtliche Durchmesser der Körner an der Oberfläche ermittelt werden, sodass der ermittelte Wert den tatsächlichen Wert systematisch überschätzt. Der Durchmesser von Körnern, die zu einem Teil von anderen Körnern überwachsen sind, wird hingegen unterschätzt.

5.4.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-ray diffractometry*) an Nanopartikeln und verdichteten Festkörpern aus Zinkoxid sowie an Diamantfolien wird in einem Röntgendiffraktometer *X'Pert PRO* von *Panalytical B.V.* (Almelo, Niederlande, Vertrieb in Deutschland durch *Panalytical GmbH*, Kassel) mit Ni-gelilterter Cu-K α -Strahlung (1,5418 Å) und einem *X'Celerator* Detektor durchgeführt.¹⁰ Die Proben werden auf einen rotierenden Si-Einkristall gelegt, der im Diffraktogramm keine Reflexe zur Folge hat. Bei verdichteten Probekörpern und Diamantfolien ist die Rotationsachse parallel zur Richtung der Presskraft im CAPAD-Prozess bzw. des Wachstums im CVD-Prozess ausgerichtet. Die Proben werden aus einem Winkel θ bestrahlt, der ausgehend von der Richtung senkrecht zur Rotationsachse gezählt wird. Die gebeugte Strahlung wird symmetrisch dazu, also in 2θ -Geometrie detektiert. Solche Diamantfolien, die auf Grund innerer Verspannung nicht ausreichend plan aufliegen, werden für die Dauer der Messung durch das Abdecken mit einer Polyimidfolie geglättet.

Die Diffraktogramme werden teilweise mittels der Methode der Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Dazu werden das Programm *MAUD* [227, 228] und eine modifizierte Version von *MStruct* [229] genutzt. Grundsätzlich können die zur Verfeinerung benutzten Parameter eine ganze Reihe von Aussagen über die Mikrostruktur und Zusammensetzung der kristallinen Anteile der Proben erlauben. Beispielsweise sind häufig Aussagen über die durchschnittliche, als isotrop angenommene Korngröße, über Verzerrungen der Einheitszelle, über Vorzugsorientierungen und über die relativen Anteile der im analysierten Volumen enthaltenen Phasen möglich. Bei anisotropen Proben weisen die Diffraktogramme allerdings eine Abhängigkeit von der Messgeometrie auf, sodass Aussagen beispielsweise zur Korngröße richtungsabhängig werden.

5.4.3 Raman-Spektroskopie

Für Raman-Spektroskopie an der Wachstumsseite der Diamantfolien wird ein Raman-Mikroskop *inVia* von *Renishaw plc* (Gloucestershire, Vereinigtes Königreich, Vertrieb in

¹⁰ Alle Diffraktogramme von Diamant wurden von Dr. Christian Notthoff, alle Diffraktogramme von Zinkoxid wurden von Dr. Devendraprakash Gautam, beide AG Nanopartikel-Prozesstechnik (Prof. Markus Winterer), *Universität Duisburg-Essen*, aufgenommen, ausgewertet und interpretiert. Diffraktogramme von Zinkoxid wurden zum Teil im Rahmen gemeinsam betreuter, studentischer Projektarbeiten aufgenommen.

Deutschland durch *Renishaw GmbH*, Pliezhausen) mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm verwendet.

5.4.4 Glimmentladungsspektroskopie

Zur Bestimmung des Stoffmengenanteils von Bor in den Diamantfolien wird durch ein Argonplasma eine kreisförmige Fläche mit 5 mm Durchmesser in die Wachstumsseite der Beschichtung geätzt. Das optische Emissionsspektrum der aus den Folien herausgelösten, durch das Plasma angeregten Atome ist für die Elemente und ihr Stoffmengenverhältnis charakteristisch. Diese Methode wird Glimmentladungsspektroskopie (GDOES, engl. *glow discharge optical emission spectroscopy*) genannt und in einem *GD Profiler* von *Horiba, Ltd.* (Kyoto, Japan, Vertrieb in Deutschland durch *Horiba Jobin Yvon GmbH*, Unterhaching) angewendet.¹¹ Der Boranteil wird dabei über eine Ätztiefe von einigen Mikrometern gemittelt. GDOES analysiert somit die mittlere Zusammensetzung des gesamten untersuchten Volumens und ist nicht empfindlich auf die ursprüngliche chemische Umgebung, die Bindungssituation oder den Gitterplatz der analysierten Spezies in der Folie.

5.5 Untersuchung der thermischen Stabilität

Als simultane thermische Analyse (STA) wird die Charakterisierung einer Probe bezeichnet, bei der das Probenmaterial einer definierten Temperaturvariation unterworfen wird und durch die Anwendung unterschiedlicher Verfahren mehrere Eigenschaften gleichzeitig beobachtet werden können. Das Probenmaterial befindet sich dazu innerhalb einer *STA 449 F1 Jupiter* von *Netzsch Gerätebau GmbH* (Selb, Deutschland) in einem vertikalen Ofenrohr. Der umgebende Platinofen ist darauf ausgelegt, dem vorgegebenen Temperaturprogramm präzise zu folgen und auf Höhe des Probenmaterials eine sehr homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten.

An der Anlage können drei Methoden der STA verwendet werden: thermogravimetrische Analyse (TGA), dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *dynamic scanning calorimetry*) und Massenspektrometrie (MS) an möglicherweise anfallenden Zersetzungsprodukten des Probenmaterials oder an von ihm desorbierenden Molekülen.

In der Anlage steht der Probenträger senkrecht auf einer Oberschaligen Waage mit 25 ng Auflösung und hoher Langzeitstabilität. Sein Platinaufbau bietet zwei symmetrisch angeordnete Flächen zur Aufnahme der Tiegel. Von unten sind die beiden Flächen mit je einem S-Typ-Thermoelement verschweißt. Die Tiegel und die gelochten Tiegeldeckel bestehen aus Platin. Dünnwandige Einsätze aus Aluminiumoxid schützen die Tiegel. Bei jeder STA werden beide

¹¹ Alle GDOES-Untersuchungen wurden von Dipl.-Ing. Jonas Fecher, AG Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (Prof. Robert Singer), *Universität Erlangen-Nürnberg*, durchgeführt.

Aufnahmen durch möglichst ähnliche Tiegel besetzt. Ein Tiegel bleibt leer, während der andere mit Probenmaterial beladen wird.

Vor jeder Messreihe wird eine Messung durchgeführt, bei der beide Tiegel leer bleiben. Aus dieser Messung werden Basislinien zur Korrektur des TGA-Signals um Auftriebseffekte und des DSC-Signals um die trotz symmetrischer Bedingungen auftretende Temperaturdifferenz zwischen beiden Tiegelpositionen gewonnen. Zur Messung der Basislinien werden möglichst die gleichen Bedingungen verwendet, wie sie bei den späteren Messungen am Probenmaterial vorliegen. Hierzu zählen insbesondere das Temperaturprogramm, die Atmosphäre, die Position des Probenträgers im Ofen und die Position der Tiegel auf dem Probenträger. Nach einer kurzen isothermen Phase bei 40 °C wird mit einer Rate von 10 K min⁻¹ oder 15 K min⁻¹ auf 900 °C oder 1000 °C geheizt. Zum Teil wird auch die Abkühlung mit einer Rate von 35 K min⁻¹ analysiert. Der Vorgang kann wiederholt werden, um irreversible und reversible Effekte zu unterscheiden.

Das Ofenrohr der STA-Anlage wird von unten mit einem Argonstrom von 40 sccm gespült. Der Gasauslass befindet sich am oberen Ende des Ofenrohrs und ist zur Atmosphäre hin geöffnet. Wird ein Masseverlust des Probenmaterials beobachtet, wird das Spülgas massenspektrometrisch analysiert. Dazu wird ein offenes Ende einer auf 300 °C erhitzten, Polyimidbeschichteten Glaskapillare im Abstand von wenigen Zentimetern oberhalb des Probenträgers positioniert. Wegen des Druckabfalls entlang der Kapillare wird laufend ein geringer Anteil des kontaminierten Spülgases in ein Quadrupol-Massenspektrometer *QMS 403 C Aëolos* von *Netzsch Gerätebau GmbH* (Selb, Deutschland) transferiert, wo die Zusammensetzung des Spülgases analysiert wird. Die zugehörige Software ordnet den zeitlichen Verlauf der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse m/q dem zeitlichen Verlauf der Temperatur des Probenmaterials zu. Dabei ist eine geringe Verzögerung zu beachten, die durch die räumliche Distanz zwischen Probenmaterial und Massenspektrometer bedingt ist. Da die Verzögerung im Verlauf der STA variiert, wird keine Korrektur vorgenommen.

5.6 Messung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten

Die thermoelektrischen Transportkoeffizienten Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit werden individuell temperaturabhängig charakterisiert. Die beiden erstgenannten Größen werden simultan an demselben Probekörper in einem kombinierten Aufbau gemessen. Dieser vereint eine stationäre Gleichspannungsmethode zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und eine Vierleitermethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Nach Messung der Temperaturleitfähigkeit mit einer Laserflash-Methode wird die

Wärmeleitfähigkeit berechnet, wozu Messungen oder Annahmen zur Dichte und zur Wärmekapazität der Probe benötigt werden. Aus den einzelnen Transportkoeffizienten wird schließlich die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl nach Gleichung 2.52 berechnet.

Im Gegensatz zu einer möglichen direkten Messung der thermoelektrischen Gütezahl, zum Beispiel nach der Harman-Methode [230, 231], hat die individuelle Charakterisierung den Vorteil, dass der Optimierungsbedarf der einzelnen Koeffizienten erkennbar wird. Zudem können aus der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten zum Teil Rückschlüsse auf die Transportmechanismen gezogen werden. Nachteilig ist hingegen, dass die Unsicherheit in der thermoelektrischen Gütezahl bei ihrer Berechnung aus den individuell gemessenen Transportkoeffizienten vergleichsweise groß werden kann.

5.6.1 Seebeck-Koeffizient

Zur temperaturabhängigen, simultanen Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit wird ein *ZEM-3* von *Ulvac-Riko, Inc.* (Yokohama, Japan, Vertrieb in Deutschland durch *Ulvac GmbH*, Garching) verwendet. Typischerweise werden die beiden Messgrößen in Temperaturschritten von 50 oder 100 K bestimmt. In Abbildung 5.3 sind die Komponenten des Messgeräts schematisch dargestellt. Ein zylindrischer oder quaderförmiger Probekörper wird zwischen zwei Platinelektroden eingespannt und seitlich von zwei Thermoelementen, den Sondenthermoelementen, kontaktiert. Bei den Kontakten handelt es sich in allen Fällen um Druckkontakte. Die dazu benötigten Kräfte werden von Keramikrohren übertragen, deren Enden federnd gelagert sind. Die Keramikrohre beinhalten gleichzeitig alle nötigen elektrischen Zuleitungen.

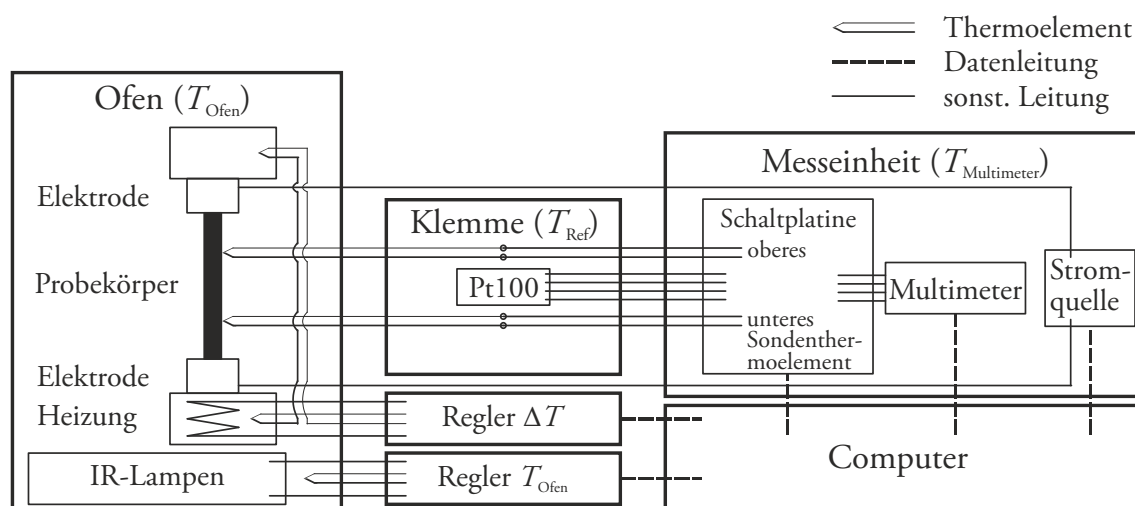


Abbildung 5.3:
Schema der Komponenten des Messgeräts zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.

Der eingespannte Probekörper befindet sich in einem evakuierbaren Quarzglaszylinder, der als Ofenkammer dient. Der Glaszylinder ist von Infrarotlampen (IR-Lampen) umgeben, die den Probekörper und den weiteren Messaufbau auf bis zu 1000 °C erhitzen können. Die Ofenkammer wird mit 10 kPa Helium befüllt, um bei jedem Temperaturschritt schnell eine stationäre Temperaturverteilung zu erreichen und um den thermischen Kontakt zwischen Probekörper und Sondenthermoelementen zu verbessern [232, 69]. Für eine gleichmäßige Temperaturverteilung werden der Probekörper, die Elektroden, die Sondenthermoelemente und die Keramikrohre zudem durch eine Einhausung aus Nickelblech gegen direkte Bestrahlung durch die IR-Lampen abgeschirmt. Das Thermoelement zur Regelung der Ofentemperatur befindet sich in einer Tasche dieser Einhausung, sodass die tatsächliche Temperatur des Probekörpers immer leicht unter der Solltemperatur des Ofens liegt.

Die Messung der zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten erforderlichen Größen erfolgt in der Messeinheit. Diese beinhaltet eine Schaltplatine (*Keithley 2001-SCAN*), die die einzelnen Schenkel der Sondenthermoelemente individuell über Relais mit einem Multimeter (*Keithley 2010*) verbinden kann. Alternativ kann sie ein nach der Vierleitermethode angeschlossenes Widerstandsthermometer (Pt100) zur Messung der Referenztemperatur T_{Ref} mit dem Multimeter verbinden. Auf dieser Temperatur befindet sich die Anschlussklemme für die Sondenthermoelemente. Alle Komponenten der Messeinheit und die Temperaturregler werden von einem Computer durch ein vollautomatisches Programm angesteuert.

In der keramischen Halterung der unteren Elektrode befindet sich eine Widerstandsheizung zur Erzeugung verschiedener Temperaturdifferenzen über den Probekörper. Zu jeder Temperaturstufe des Ofens werden typischerweise je drei Temperaturdifferenzen eingestellt, zum Beispiel 10 K, 20 K und 30 K. Die Regelung der Temperaturdifferenz basiert auf zwei differentiell verschalteten [67 (S. 303 – 304)] Thermoelementen. Die an den Eingängen des angeschlossenen Reglers anliegende Thermospannung hängt nur von der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen in den Haltern für die obere und die untere Elektrode ab. Dabei ist die Temperatur der oberen Messstelle die Referenztemperatur. Die Referenztemperatur ist dem Regler nicht bekannt. Stattdessen nimmt er seine eigene Temperatur (ungefähr Zimmertemperatur) als Referenztemperatur an. Deshalb stellt der Regler mit steigender Ofentemperatur die tatsächliche Temperaturdifferenz zunehmend zu niedrig ein.

Nach der Einstellung jeder Temperaturdifferenz wird abgewartet, bis ausreichende thermische Stabilität erreicht ist. Mit der Erfassung der Messdaten wird daher erst begonnen, wenn nacheinander zwei Kriterien erfüllt worden sind: Erstens darf sich die mittlere Temperatur des Probekörpers innerhalb von 30 Sekunden um nicht mehr als 0,5 K ändern. Zweitens darf sich der elektrische Widerstand des Probekörpers bei zwei aufeinander folgenden Messungen um maximal 2% unterscheiden.

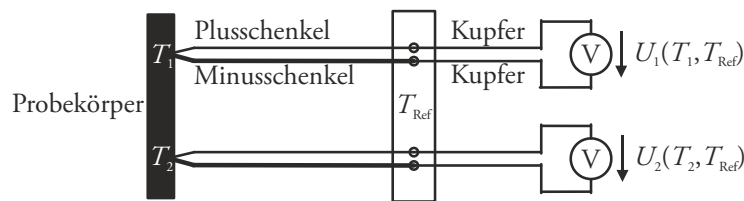


Abbildung 5.4:

Verschaltung des Multimeters zur Messung der beiden Temperaturen T_1 und T_2 an der Probe bei bekannter Referenztemperatur T_{Ref} der isothermen Anschlussklemme.

Zu jeder Temperaturdifferenz bei jeder Temperaturstufe des Ofens werden zunächst die beiden Temperaturen an den Kontaktstellen der Sondenthermoelemente bestimmt. Wie in Abbildung 5.4 dargestellt, sei die Temperatur an der oberen Kontaktstelle mit T_1 bezeichnet, diejenige an der unteren mit T_2 . Da sich die Heizung unterhalb der unteren Kontaktstelle befindet, gilt während der Messdatenerfassung $T_2 > T_1$. Das Multimeter wird nacheinander mit dem oberen und dem unteren Sondenthermoelement verschaltet und misst die Thermospannungen U_1 bzw. U_2 . Die Referenztemperatur der Anschlussklemme T_{Ref} wird durch die Messung des elektrischen Widerstands des Widerstandsthermometers ermittelt. Aus den beiden Thermospannungen berechnet der Computer unter Zuhilfenahme¹² der Referenztemperatur die Temperaturen T_1 und T_2 . Dazu werden die in der Software hinterlegten Temperatur-Thermospannungs-Kurven (siehe Abbildung 5.7a)) benötigt.

Die Bestimmung der zwischen den beiden Kontaktstellen der Sondenthermoelemente abfallenden Thermospannung des Probekörpers erfolgt mittels der in Abbildung 5.5 gezeigten

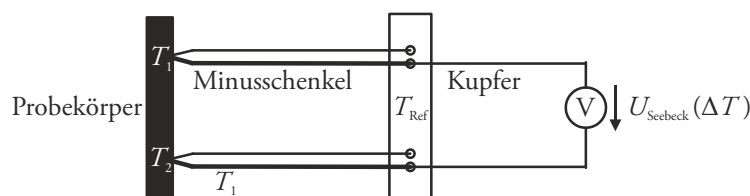


Abbildung 5.5:

Verschaltung des Multimeters zur Messung der Thermospannung der Probe. Die Thermospannung lässt sich nicht direkt messen, sondern trägt nur einen Teil zur gemessenen Spannung bei. Zur Berechnung lässt sich ausnutzen, dass eine Stelle des Minusschenkels des unteren Sondenthermoelements dieselbe Temperatur T_1 aufweisen muss wie die Kontaktstelle des oberen Sondenthermoelements.

¹² Da sich die Thermospannungs-Temperatur-Kurven auf eine Referenzstellen-Temperatur von 0°C beziehen, sich die Klemme aber ungefähr auf Zimmertemperatur befindet, wird eine zu niedrige Thermospannung gemessen. Bevor diese in eine Temperatur umgerechnet wird, muss zu den gemessenen Thermospannungen U_1 und U_2 jeweils noch die eigentlich vom Thermoelement bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = T_{\text{Ref}} - 0^\circ\text{C}$ hervorgerufene Thermospannung addiert werden [67 (S. 265 – 266)].

Verschaltung. Der Spannungsumlauf von der positiven zur negativen Klemme des Voltmeters ergibt eine Summe von Thermospannungen aus den Zuleitungen und des Probekörpers. Da bei großen Temperaturunterschieden die Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten nicht zu vernachlässigen ist, wird die integrale Schreibweise gewählt.

$$U_{\text{Seebeck}} = \int_{T_{\text{Multimeter}}}^{T_{\text{Ref}}} \alpha_{\text{Cu}}(T) dT + \int_{T_{\text{Ref}}}^{T_1} \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T) dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{\text{Probe}}(T) dT + \int_{T_2}^{T_{\text{Ref}}} \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T) dT + \int_{T_{\text{Ref}}}^{T_{\text{Multimeter}}} \alpha_{\text{Cu}}(T) dT \quad (5.7)$$

Da beide Klemmen des Voltmeters und beide Klemmen zum Anschluss der Thermoelemente jeweils isotherm sein sollen, kompensieren sich die Beiträge der Zuleitungen aus Kupfer. Analog zu den Umformungen in den Gleichungen 2.15 und 2.16 basiert die Umformung von Gleichung 5.7 zu Gleichung 5.8 auf Becquerels Gesetz der sukzessiven Temperaturen [67 (S. 264 – 265), 68 (S. 193)] und auf der Kompensation der Thermospannung des oberen Minusschenkels mit der Thermospannung des Teilstücks des unteren Minusschenkels mit $T_{\text{Ref}} \leq T \leq T_1$.

$$U_{\text{Seebeck}} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{\text{Probe}}(T) dT + \int_{T_2}^{T_1} \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T) dT \quad (5.8)$$

Analog zur Vereinfachung der Gleichung 2.16 zu Gleichung 2.17 folgt Gleichung 5.9 unter der Annahme einer kleinen Temperaturdifferenz ΔT .

$$U_{\text{Seebeck}} = (\alpha_{\text{Probe}}(T) - \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T)) \Delta T \quad (5.9)$$

Daraus ergibt sich der Seebeck-Koeffizient der Probe nach Gleichung 5.10. Letztlich sind für seine Bestimmung die Messung der Thermospannung der Anordnung, die Messung der Temperaturen der Kontaktstellen der Sondenthermoelemente mit dem Probekörper und die Kenntnis des Seebeck-Koeffizienten des Minusschenkels im Temperaturbereich der Messung nötig.

$$\alpha_{\text{Probe}}(T) = \frac{U_{\text{Seebeck}}(T, \Delta T)}{\Delta T} + \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T) \quad (5.10)$$

Dem Vorteil einer großen Temperaturdifferenz, dass der Messfehler der üblicherweise recht geringen Thermospannung verringert wird, steht die zunehmende Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten entgegen. Gewöhnlich haben die zwischen den Elektrodenhaltern eingestellten Soll-Temperaturdifferenzen Temperaturdifferenzen zwischen den Kontaktstellen der Sondenthermoelemente von bis zu ca. 12 K zur Folge.

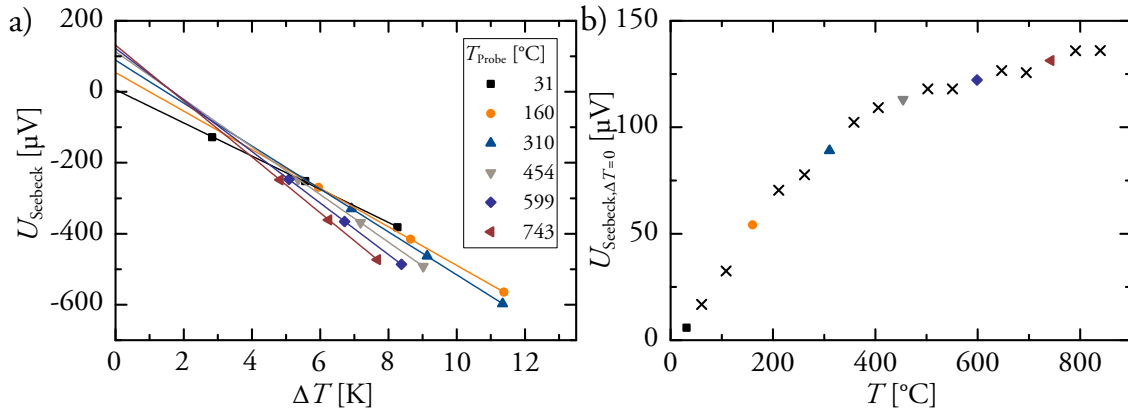


Abbildung 5.6:

- Die hier beispielhaft gezeigten Messdaten zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten einer Probe weisen eine sehr gute Linearität auf. Allerdings ergeben sich für die Geraden nicht zu vernachlässigende Ordinatenabschnitte.
- Die Temperaturabhängigkeit der Ordinatenabschnitte der Gerade aus a) und aller anderen Geraden aus derselben Messung.

Laut Gleichung 5.9 sollte die Thermospannung der Anordnung im isothermen Fall ($\Delta T = 0 \text{ K}$) 0 V betragen. In der Praxis ist dies insbesondere bei höheren Ofentemperaturen nicht der Fall. Misst man U_{Seebeck} in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz und extrapoliert linear zu $\Delta T = 0 \text{ K}$ (siehe Abbildung 5.6a): drei Temperaturdifferenzen je Temperaturstufe des Ofens), ergibt sich eine erhebliche Abweichung von der theoretischen Überlegung. Quantifizieren lässt sich die Abweichung als Ordinatenabschnitt der Gerade (siehe Abbildung 5.6b)). Die Ursache des zusätzlich beobachteten Spannungsbeitrags sehen Martin *et al.* [69] in Inhomogenitäten in den Thermoelementen sowie in Nichtgleichgewichtszuständen an allen Kontaktflächen der Leiterschleife, während sie von Iwanaga *et al.* [233] als unbekannt bezeichnet wird.

Von der Software des verwendeten Messgeräts wird die Steigung der linearen Regression durch die drei Datenpunkte $\partial U_{\text{Seebeck}} / \partial(\Delta T)$ zur Auswertung herangezogen und anstelle von Gleichung 5.10 tritt Gleichung 5.11. Als Temperatur, der dieser Seebeck-Koeffizient zugeordnet wird, wird wiederum der arithmetische Mittelwert der drei bei der zugehörigen Temperaturstufe des Ofens berechneten Mittelwerte der Temperaturen angenommen.

$$\alpha_{\text{Probe}}(T) = \frac{\partial U_{\text{Seebeck}}}{\partial(\Delta T)} + \alpha_{\text{Minusschenkel}}(T) \quad (5.11)$$

Die Auswirkung dieser Vorgehensweise auf die Genauigkeit des Messergebnisses ist unbekannt [233], da mit Gleichung 5.11 zwar ein von der Temperaturdifferenz unabhängiger konstanter Spannungsbeitrag eliminiert wird, aber der mögliche Fall einer Abhängigkeit von

der Temperaturdifferenz und die damit möglicherweise verfälschte Steigung nicht berücksichtigt werden.

Bei dem verwendeten Messgerät stehen alternativ zwei verschiedene Typen als Sondenthermoelemente zur Verfügung. Für Messungen an Zinkoxid werden R-Typ-Thermoelemente verwendet, da sie oxidationsresistent sind. Der Plusschenkel besteht aus einer $\text{Pt}_{87}\text{Rh}_{13}$ -Legierung und der Minusschenkel aus reinem Platin. Die Diamantfolien werden mit C-Typ-Thermoelementen kontaktiert. Beide Schenkel des C-Typs bestehen aus Wolfram-Rhenium-Legierungen; das Verhältnis im Plusschenkel beträgt 95:5, im Minusschenkel 74:26. Diese Legierungen sind gegen Vergiftung durch Übergangsmetalle und deren Dämpfe, Bor, Silizium, Phosphor, Schwefel und Arsen sowie durch Schwermetalle wie Blei, Tellur, Silber, Bismut und Antimon insbesondere bei hohen Temperaturen deutlich resistenter als die Edelmetalllegierungen [233, 67 (S. 286), 234 (S. 85)]. Sie sind allerdings anfällig für Oxidation [67 (S. 250), 234 (S. 29)]. C-Typ-Thermoelemente sind in der Anschaffung kostengünstiger und ergeben eine deutlich höhere Thermospannung als R-Typ-Thermoelemente.

Abbildung 5.7a) vergleicht die Thermospannungen aller im verwendeten Messgerät benutzten Sonden- und Regelungsthermoelementtypen. Die Regelung der Ofentemperatur T_{Ofen} erfolgt über ein R-Typ-Thermoelement. Zur Regelung der Temperaturdifferenz ΔT war das Messgerät ursprünglich mit K-Typ-Thermoelementen ausgestattet. In deren chromhaltigen Plusschenkel tritt allerdings auf Grund eines im Ofen vorhandenen geringen Sauerstoffpartialdrucks regelmäßig Grünfäule [67 (S. 286)] auf. Daher wurden die K-Typ-Thermoelemente gegen S-Typ-Thermoelemente ausgetauscht und die Reglereinstellungen entsprechend angepasst.

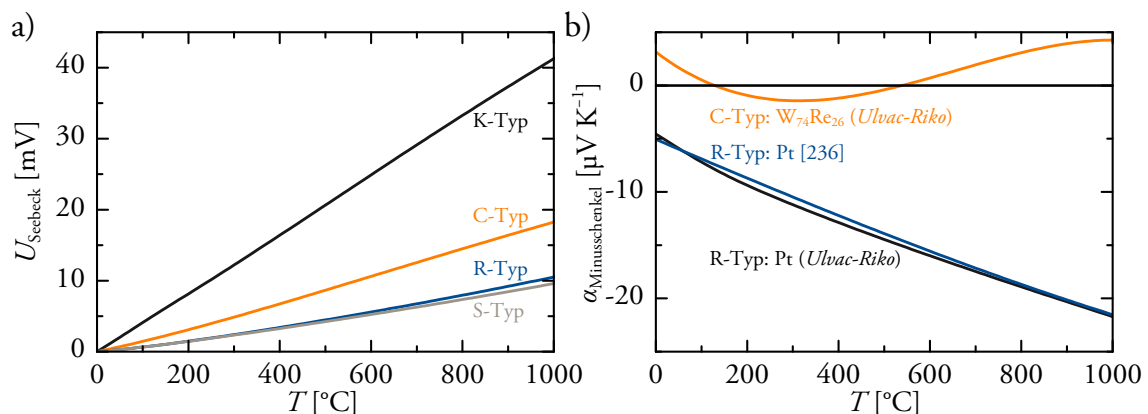


Abbildung 5.7:

- Thermospannungen der im Messgerät verwendeten Thermoelemente bei $T_{\text{Ref}} = 0\text{ °C}$ [235].
- Seebeck-Koeffizienten der Minusschenkel laut Software des Messgeräts und im Vergleich mit Literaturdaten.

Abbildung 5.7b) zeigt die von der Software des Messgeräts zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten der Probe nach Gleichung 5.11 verwendeten Seebeck-Koeffizienten der Minus-schenkel der Sondenthermoelemente. Es fällt auf, dass bei der Verwendung des C-Typs der Minusschenkel deutlich weniger zum Messsignal beiträgt als wenn der R-Typ verwendet wird.

Der Seebeck-Koeffizient von Diamantfolien kann auf Grund der auf den Probekörper wirkenden mechanischen Belastung nicht ohne eine spezielle Präparation bestimmt werden. Die Präparation ist in Abschnitt 5.1.2 beschrieben. Abbildung 5.8 zeigt den Messaufbau schematisch und als Fotografie. Der Quader aus Aluminiumoxid dient einerseits zum Auffangen der mechanischen Kräfte der federgespannten Elektroden und der Sondenthermoelemente. Andererseits vermittelt er seine Temperaturverteilung an die Folie. Letzteres ist einerseits vorteilhaft, um den Einfluss der Sondenthermoelemente auf die Temperaturverteilung in der Folie zu minimieren. Andererseits könnte die zwischen den Sondenthermoelementen abfallende Temperaturdifferenz ohne die Verwendung eines solchen Quaders sehr klein werden, wenn die zu messende Folie eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Ein Einfluss auf die Spannungsmessung ist nicht zu erwarten, da der elektrische Widerstand des Folienstücks unterhalb von 1000 °C um Größenordnungen kleiner als derjenige des Aluminiumoxidsubstrats ist, obwohl die Querschnittsfläche des Substrats um Größenordnungen größer ist.

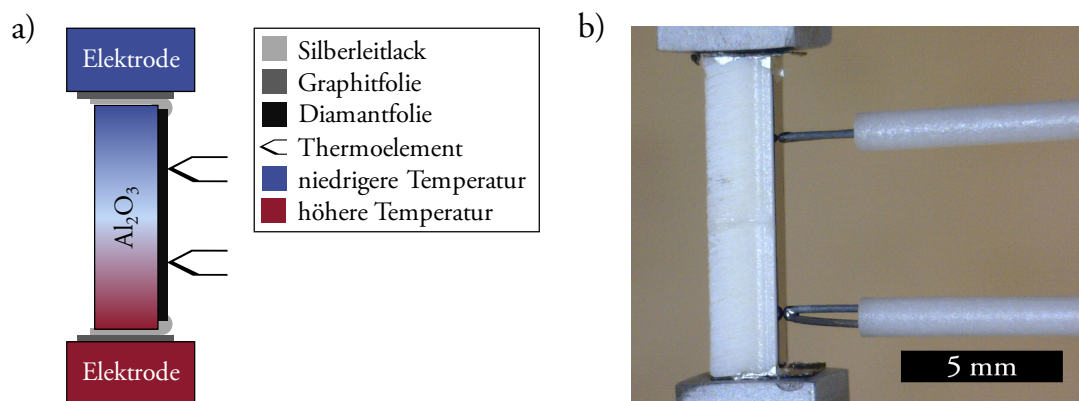


Abbildung 5.8:

- Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit an dünnen Folien. Das Aluminiumoxidsubstrat dient zur mechanischen Stabilisierung der Folie gegen die durch Federkräfte kontaktierenden Elektroden und Sondenthermoelemente.
- Mittels digitaler Mikroskopkamera aufgenommene Fotografie der Messanordnung.

Abbildungsteil a) nach Abbildung 1(a) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von Elsevier genehmigt.

5.6.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit jeder Probe wird nach der Vierleitermethode [70 (S. 91 – 92), 69] bestimmt, da thermoelektrische Materialien typischerweise sehr hohe Leitfähigkeiten aufweisen und somit Zuleitungs- und Kontaktwiderstände nicht zu vernachlässigen sind [70 (S. 91), 233]. Ein konstanter Strom wird durch den Probekörper getrieben, und die am Probekörper abfallende Spannung wird mittels separat angeschlossener Zuleitungen gemessen. Für diese Messung wird ein vergleichsweise kleiner Strom verwendet. Die an den Zuleitungen und an den Kontakten mit dem Probekörper abfallenden Spannungen sind deshalb im Vergleich zu der am Probekörper abfallenden Spannung vernachlässigbar klein.

Abbildung 5.9 zeigt die praktische Umsetzung der Vierleitermethode im verwendeten Messgerät. Wie in Abschnitt 5.6.1 beschrieben, wird der Probekörper zwischen zwei Elektroden eingeklemmt. Die Elektroden sind mit einer Konstantstromquelle (*ADCMT 6144*) verbunden. Kontaktieren die Elektroden die planparallelen Endflächen des Probekörpers vollflächig, so hat der Stromfluss ein homogenes elektrisches Feld zur Folge, sodass jede zu den Kontaktflächen parallele Fläche im Probekörper eine Äquipotentialfläche ist. Zwei dieser Flächen werden von den Sondenthermoelementen kontaktiert, deren Minusschenkel mit dem Multimeter verschaltet werden. Die Potentialdifferenz $\Phi_1 - \Phi_2$ zwischen diesen beiden Flächen ändert sich linear mit dem eingprägten Strom (siehe Gleichung 2.2).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt jedes Mal, sobald die Temperaturstabilität nach Änderung der Ofentemperatur oder der Temperaturdifferenz gegeben ist. Da die Leitfähigkeit damit nicht an einem isothermen Probekörper gemessen wird, ist zu beachten, dass die Kontaktstellen der Sondenthermoelemente unterschiedliche Temperaturen aufweisen, und sich zwischen den Äquipotentialflächen eine Thermospannung ausbildet. Diese überlagert sich der Spannung aus dem angelegten elektrischen Feld. Allerdings ist nur letztere Spannung abhängig vom eingprägten Strom (siehe Gleichung 2.24), sodass ihr Beitrag über eine

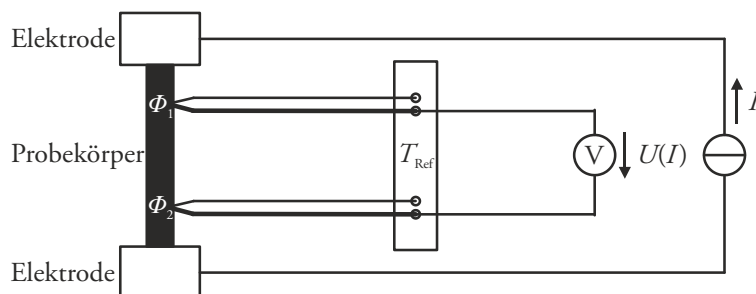


Abbildung 5.9:

Verschaltung der Konstantstromquelle und des Multimeters zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Probekörpers nach der Vierleitermethode.

Variation des eingepprägten Stroms ermittelt werden kann. Die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie entspricht dem elektrischen Widerstand R . Die einfachste Möglichkeit zur Ermittlung der Steigung ist, einen gleich großen Strom nacheinander in beide entgegengesetzte Richtungen einzupragen [70 (S. 92), 69].

Die bei verschiedenen Temperaturdifferenzen auf einer Temperaturstufe des Ofens gemessenen Widerstande werden arithmetisch gemittelt und dem arithmetischen Mittel der zugehörigen Temperaturen zugeordnet. Zwar erhöht sich mit steigender Temperaturdifferenz die mittlere Temperatur des Probekörpers, allerdings ist der Temperaturbereich so klein, dass der Widerstand selbst bei exponentieller Änderung mit der Temperatur im betrachteten Temperaturbereich eine näherungsweise lineare Änderung erfährt, sodass die Zuordnung des arithmetischen Mittels der Widerstande zur zugehörigen gemittelten Temperatur gerechtfertigt ist.

Nach Gleichung 2.4 ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit. Die in diese Gleichung eingehenden geometrischen Größen werden auf unterschiedliche Weisen ermittelt. Die Querschnittsfläche der Probekörper wird mit Hilfe einer Mikrometerschraube gemessen. Ausgenommen ist die Dicke von Diamantfolien, welche mittels REM bestimmt wird. Der Abstand der Sondenthermoelemente wird ermittelt, indem Probekörper und Thermoelemente mit einer digitalen Mikroskopkamera fotografiert werden. Abbildung 5.8b) zeigt eine ähnliche Fotografie.

Bei der Vorgehensweise zur Aufnahme der Fotografien und ihrer Auswertung ist zu beachten, dass die Aufnahmen stark perspektivisch verzerrt sind. Zur Vermeidung von Fehlern in der Bemaßung wird die Kamera daher senkrecht auf die Ebene ausgerichtet, in der sich die beiden Sondenthermoelemente befinden. Auf diese Ebene wird fokussiert. Zusätzlich sollte sich die Kamera auf der Höhe der ungefähren Mitte zwischen den Sondenthermoelementen befinden. Die Aufnahme wird kalibriert, indem die Länge des Probekörpers in der Fokusebene vermessen und auf den mittels einer Mikrometerschraube gemessenen Wert korrigiert wird. Anschließend wird der Abstand der Mittelpunkte der Kontaktflächen der Sondenthermoelemente mit dem Probekörper gemessen. Dieser wird zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit nach Gleichung 2.4 herangezogen [70 (S. 92), 69, 237].

Die geringe Dicke der Diamantfolien hat zunächst keinen Einfluss auf die Gültigkeit der Annahmen zum Beispiel zur Homogenität des elektrischen Feldes, wenn die Folien wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben präpariert sind. An den Kontaktstellen der Sondenthermoelemente ist sogar gerade wegen der geringen Dicke der Folien eine sehr hohe Homogenität des elektrischen Feldes zu erwarten, da der Abstand der Sondenthermoelemente von den Elektroden im Vergleich mit der Foliendicke sehr groß ist [70 (S. 92), 69]. Umgekehrt sind die

Folien mit mindestens 20 µm ausreichend dick, um Oberflächeneffekte vernachlässigen zu können. Auf Grund ihrer Härte sind die Folien stabil gegen die Druckkontakte der Sonden-thermoelemente.

5.6.3 Temperaturleitfähigkeit

Da Temperaturen experimentell leichter zu bestimmen sind als Wärmeströme, wird häufig die Messung der Temperaturleitfähigkeit der Messung der Wärmeleitfähigkeit vorgezogen. Die zu Gleichung 5.12 umgeformte Gleichung 2.30 erlaubt die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus den einzelnen Größen.

$$\kappa = \lambda \rho c_p \quad (5.12)$$

Die Temperaturleitfähigkeit wird temperaturabhängig mittels einer Laserflash-Methode bestimmt. Hierzu wird eine *Microflash LFA 457* von *Netzsch Gerätebau GmbH* (Selb, Deutschland) verwendet. Der Probekörper befindet sich in einem vertikalen Ofenrohr. Der Ofen heizt den Probekörper auf Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und typischerweise 700 °C. Jede Messung muss unter isothermen Bedingungen stattfinden, sodass das Temperaturprofil stufenförmig verläuft. Die Messtemperaturen haben eine Differenz von 50 oder 100 K. Es erfolgen je drei Messungen pro Temperaturstufe. Zum Schutz des Messgeräts und des Probekörpers sowie zum schnelleren Erreichen hinreichender Isothermie im und um den Probekörper herum, wird die Ofenkammer dynamisch mit einem Stickstoffstrom von 75 sccm gespült. Der Gasauslass ist dabei zur Atmosphäre hin geöffnet.

Bei der Laserflash-Methode wird eine definierte Fläche des Probekörpers mit einem aufgeweiteten Puls aus einem infraroten Laser (IR-Laser, Wellenlänge 1064 nm) bestrahlt. Der Puls besitzt ein annähernd rechteckiges Intensitätsprofil mit einer Dauer von ca. 500 µs. Die eingetragene Wärme diffundiert durch den Probekörper, und der Temperaturanstieg wird an einer weiteren definierten Fläche mit einem IR-Detektor zeitabhängig gemessen. Der zeitliche Verlauf des Anstiegs hängt direkt von der Temperaturleitfähigkeit des Materials zwischen den beiden definierten Flächen ab.

Probekörper aus Zinkoxid werden in der für diese Methode üblichen Anordnung gemessen, welche die Temperaturleitfähigkeit parallel zur Strahlrichtung des Lasers ergibt. Diese Richtung ist parallel zur Press- und Stromrichtung bei der Verdichtung der Probekörper. Sie wird als axiale Richtung (Ortskoordinate: y) bezeichnet. Alle Richtungen senkrecht zur axialen Richtung weisen auf Grund der verwendeten Herstellungsmethoden und Messanordnungen Rotationssymmetrie bezüglich der zentralen Achse auf. Die senkrecht von der zentralen Achse nach außen zeigenden Richtungen werden als radial (Ortskoordinate: x) bezeichnet. Die Fo-

lienstücke aus Diamant werden in einer speziellen Anordnung gemessen, welche die Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung und damit senkrecht zur Wachstumsrichtung der Folien ergibt.

Temperaturleitfähigkeit von Zinkoxid in axialer Richtung

Die Geometrie von Probekörpern aus nanokristallinem Zinkoxid sowie die Messanordnung und -parameter im verwendeten Messgerät werden so gewählt, dass die mathematische Beschreibung der Ausbreitung der Temperatur in diesem Probekörper auf die axiale Richtung beschränkt werden kann. Damit die eindimensionale Beschreibung hinreichend genau gilt, werden quaderförmige Probekörper mit Kantenlängen in beiden Raumrichtungen senkrecht zur axialen Richtung von möglichst ca. 10 mm gewählt. Im idealen Fall wird die dem Laser zugewandte Fläche des Probekörpers vollständig bestrahlt, und die Wärme ausschließlich in axialer Richtung transportiert. Der Temperaturanstieg der Fläche ($y_2 = l$), die der bestrahlten Fläche ($y_1 = 0$) gegenüberliegt, wird von einem IR-Detektor beobachtet.

Um die idealen Bedingungen in der Praxis möglichst gut zu erfüllen, wird insbesondere auf die Dicke des Probekörpers in axialer Richtung l geachtet. Sie stellt einen Kompromiss dar. Einerseits sollte der Probekörper so dick sein, dass der Temperaturanstieg an der dem Detektor zugewandten Fläche deutlich länger dauert, als der Laserpuls lang ist. Zudem treten bei Probekörpern mit einer im Vergleich zu ihrer Temperaturleitfähigkeit geringen Dicke nicht vernachlässigbare Messartefakte auf [238]. Andererseits dürfen bei vergleichsweise dicken Probekörpern Wärmeverluste nicht vernachlässigt werden [239]. Bei Materialien mit niedriger bis mittlerer Temperaturleitfähigkeit ($0,5 - 15 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) kann erfahrungsgemäß eine Dicke des Probekörpers von 0,5 – 2 mm gewählt werden. Die Ränder der vom IR-Detektor beobachteten Fläche des Probekörpers werden durch den Deckel des Probenhalters maskiert, um nur den Bereich zu erfassen, dessen Temperaturanstieg möglichst ausschließlich von axialem Wärmetransport herrührt. Beide Flächen des Probekörpers, die dem Laser oder dem Detektor zugewandt sind, werden dünn mit Graphit beschichtet, um hohe, vergleichbare Absorptions- und Emissionskoeffizienten im IR-Bereich zu erreichen.

Für die mathematische Beschreibung werden zunächst adiabatische Bedingungen angenommen. Dies bedeutet, dass der vor der Absorption des Laserpulses mit seiner Umgebung vollständig isotherme Probekörper nach dessen Absorption Wärme weder mit der umgebenden Atmosphäre durch Konvektion oder Strahlung noch über den Probenhalter durch Wärmeleitung austauscht. Die praktisch notwendige Absorption des Laserpulses und die Strahlungsemission zum Detektor werden dabei, neben den weiteren tatsächlich auftretenden Wärmeverlusten, als vernachlässigbare Verletzungen der adiabatischen Bedingungen angenommen.

Direkt nach Absorption des Laserpulses zum Zeitpunkt $t = 0$ befinde sich eine dünne Schicht des Probekörpers auf einer konstanten, höheren Temperatur als die Umgebung. Ausgehend von diesem rechteckförmigen Temperaturprofil kann die Differentialgleichung 2.29 für den adiabatischen Fall gelöst werden, und es ergibt sich Gleichung 5.13 für den zeitlichen Verlauf des Temperaturanstiegs $\Delta T_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)$ an der dem IR-Detektor zugewandten Fläche des Probekörpers [240].

$$\Delta T_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) = \frac{Q}{A l c_p \rho} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \cdot \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 t \lambda}{l^2}\right) \right) \quad (5.13)$$

Der maximale Temperaturanstieg an der dem Detektor zugewandten Fläche des Probekörpers ist durch den Vorfaktor $Q / (A l c_p \rho)$ gegeben, wobei Q / A die durch den Laserpuls eingetragene Wärme pro Einheitsfläche ist. Der Verlauf des auf den maximalen Temperaturanstieg normierten Temperaturanstiegs wird durch die Funktion $\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)$ beschrieben [240].

$$\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \cdot \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 t \lambda}{l^2}\right) \quad (5.14)$$

Die zum Erreichen des halbmaximalen Temperaturanstiegs benötigte Zeit wird mit $t_{1/2}$ bezeichnet. Dann ist $\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t = t_{1/2}) = 0,5$. Gleichung 5.15 beschreibt die Lösung [240, 241].

$$\lambda = 1,3194 \frac{l^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (5.15)$$

Die Summe in Gleichung 5.14 konvergiert schnell, sodass sich der numerische Vorfaktor in Gleichung 5.15 ergibt [241]. Wird sie nur für $j = 1$ berechnet, beträgt der Vorfaktor $\ln 4 \approx 1,3863$. Parker *et al.* [240] runden ihn ohne Begründung auf 1,38 ab.

In der Praxis wird das Signal-Rausch-Verhältnis des IR-Detektors durch ihm vorgeschaltete, variable Blenden automatisch optimiert. Das Signal wird anschließend elektronisch verstärkt. Der Verstärkungsfaktor, die tatsächlich absorbierte Wärme, die Emissivität der beobachteten Fläche und das Verhältnis von beobachteter Fläche zu absorbierender Fläche müssen unter den angenommenen Bedingungen nicht bekannt sein, um die Temperaturleitfähigkeit zu bestimmen. Diese Größen beeinflussen nur die Signalintensität, aber nicht die Zeitkonstanten wie insbesondere $t_{1/2}$. Das Detektorsignal $U_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)$ verläuft daher proportional zum auf den maximalen Temperaturanstieg normierten Temperaturanstieg. Die Proportionalitätskonstante wird mit u bezeichnet.

$$U_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) = u \cdot \Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) \quad (5.16)$$

Eine Erweiterung dieser Beschreibung zur Berücksichtigung beliebig gearteter Wärmeverluste über die dem Laser und dem Detektor zugewandten Flächen des Probekörpers wurde von Cowan [242] vorgeschlagen. Die Funktion $\Theta_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t)$ ergibt sich aus $\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)$ nach Multiplikation mit einem exponentiellen Verlustterm, der den Koeffizienten k zur Quantifizierung des Wärmeverlusts enthält. Es gilt $k \geq 0$.

$$\Theta_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t) = \Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda k t}{l^2}\right) \quad (5.17)$$

Das Detektorsignal $U_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t)$ ergibt sich wiederum nach Multiplikation mit der Proportionalitätskonstanten u .

$$U_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t) = u \cdot \Theta_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t) \quad (5.18)$$

Cape und Lehman [239] entwickelten die vorgestellten Modelle weiter, um zu berücksichtigen, dass der Laserpuls eine endliche zeitliche Dauer besitzt, und dass Wärmeverluste über die Außenflächen der Probekörper in radialer Richtung auftreten, die radiale Wärmeflüsse zur Folge haben. Eine andere Weiterentwicklung von Mehling *et al.* [243] berücksichtigt die Möglichkeit des direkten Strahlungsaustausches zwischen bestrahlter und beobachteter Fläche durch transluzente Probekörper hindurch. Das Auftreten eines solchen Strahlungsaustausches kann an einer deutlichen Verschiebung des Signals zum Zeitpunkt $t = 0$ erkannt werden, aber auch der weitere Signalverlauf wird von dem Strahlungsaustausch beeinflusst [243]. Alle vorgestellten Modelle werden von der Software des verwendeten Messgeräts zur Anpassung der Signale zur Verfügung gestellt [244]. Zur Auswertung der Messungen an nanokristallinem Zinkoxid wird meist das Modell von Cape und Lehman [239] verwendet. Selten ist anhand des Signalverlaufs Strahlungsaustausch zwischen bestrahlter und beobachteter Fläche offensichtlich, sodass das Modell von Mehling *et al.* [243] verwendet wird.

Temperaturleitfähigkeit von Diamantfolien in radialer Richtung

Die Temperaturleitfähigkeit der Diamantfolien muss aus zwei Gründen in der radialen Richtung bestimmt werden. Erstens sind die Folien so dünn, dass mit dem verwendeten Messgerät wegen der zu langen Pulslänge des Lasers und des zu langsamen Detektors keine verwertbaren Signale bei einer Messung parallel zur Wachstumsrichtung der Folien erhalten werden können [173, 245]. Zweitens ist auf Grund der bekannten Anisotropie [173] zu erwarten, dass sich die Temperaturleitfähigkeit parallel zur Wachstumsrichtung deutlich von derjenigen senkrecht zu dieser unterscheidet. Da der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Wachstumsrichtung bestimmt werden, ist die Wärmeleitfähigkeit in derselben Richtung zu bestimmen, um letztendlich die thermoelektrische Gütezahl für diese Richtung berechnen zu können.

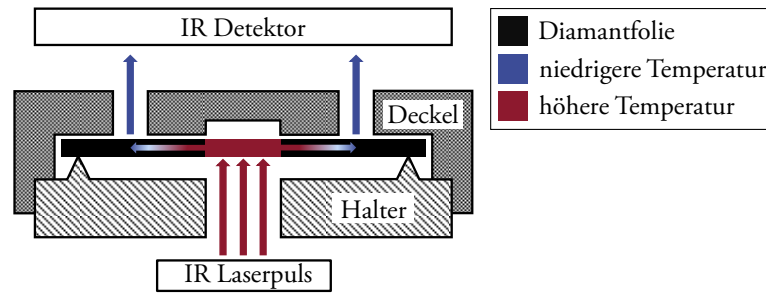


Abbildung 5.10:

Schematischer Querschnitt durch den rotationssymmetrischen Probenhalter zur Bestimmung der radialen Temperaturleitfähigkeit der Diamantfolien. Durch die spezielle Anordnung diffundiert die Wärme in radialer Richtung durch das Folienstück, bevor der Temperaturanstieg durch das ringförmige Fenster im Deckel des Probenhalters beobachtet wird.

Abbildung nach Abbildung 1(b) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

Mit Hilfe einer speziellen Messanordnung kann das Diffusionsproblem in die gewünschte, radiale x -Richtung verlagert werden. Ein Querschnitt durch den verwendeten Probenhalter ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Der auf das scheibenförmige, dünne Folienstück treffende Laserpuls wird durch den rotationssymmetrischen Probenhalter auf eine kreisförmige Fläche mit Radius $r_0 = 2,5$ mm begrenzt. In diesem Abschnitt ist zu beachten, dass x als Radialkoordinate der rotationssymmetrischen Ebene verwendet wird. Den Ursprung stellt das Zentrum der bestrahlten Fläche dar.

Die Wärme breitet sich nach Absorption des Laserpulses in axialer und in radialer Richtung aus. Der zeitliche Verlauf des Temperaturanstiegs wird durch eine ringförmige Öffnung im Deckel des Probenhalters beobachtet. Der Mittelpunkt des Kreisrings befindet sich in axialer Richtung exakt über dem Mittelpunkt der bestrahlten Fläche des Folienstücks. Der innere Durchmesser des Kreisrings beträgt 8 mm, sodass die minimale radiale Entfernung zwischen bestrahlter Fläche und beobachteter Fläche 1,5 mm beträgt. Dadurch ist gewährleistet, dass der Detektor den Temperaturanstieg zeitlich auflösen kann. Der äußere Durchmesser des Kreisrings beträgt 10 mm, sodass der mittlere Radius der beobachteten Fläche $r_2 = 4,5$ mm beträgt.

Wegen der Rotationssymmetrie der Messanordnung genügt die mathematische Beschreibung in zwei Raumrichtungen. Für den zeitlichen Verlauf des zum Temperaturanstieg proportionalen Detektorsignals an der beobachteten Stelle ($y = l$, $x = r_2$) ergibt sich die Funktion $U_{\text{adiabatisch}}(t)$ als Produkt der Funktionen für den Temperaturanstieg in axialer Richtung und für den Anstieg in radialer Richtung [246 (S. 34 – 35), 247].

$$U_{\text{adiabatisch}}(t) = u \cdot \Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) \cdot \Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}(t) \quad (5.19)$$

Die Funktion $\Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}(t)$ beschreibt den zeitlichen Verlauf des normierten Temperaturanstiegs im Abstand r_2 vom Mittelpunkt eines kreisförmigen Zentrums mit Radius r_0 , welches zum Zeitpunkt $t = 0$ eine erhöhte, konstante Temperatur aufweist [247 – 250]. Auf diese Temperatur erfolgt die Normierung der Funktion.

$$\Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}(t) = \int_0^1 \frac{x r_0^2}{2 t \lambda_{\perp}} \cdot \exp\left(-\frac{r_2^2 + x^2 r_0^2}{4 t \lambda_{\perp}}\right) \cdot I_0\left(\frac{r_2 r_0 x}{2 t \lambda_{\perp}}\right) dx \quad (5.20)$$

Hierbei ist I_0 die modifizierte Bessel-Funktion erster Art und nullter Ordnung. Bei anisotropen Materialien muss beachtet werden, dass sich die Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung von derjenigen in axialer Richtung unterscheidet; deshalb ist sie hier mit λ_{\perp} bezeichnet. Bei der verwendeten Messanordnung und der gegebenen Geometrie der Folienstücke können Wärmeverluste insbesondere über die beiden dem Laser oder dem Detektor zugewandten Oberflächen der Folienstücke auftreten. Daher wird Gleichung 5.19 um den aus Gleichung 5.17 bekannten Wärmeverlustterm nach Cowan erweitert, und es ergibt sich die Funktion für das Detektorsignal $U_{\text{Wärmeverlust}}(t)$.

$$U_{\text{Wärmeverlust}}(t) = u \cdot \Theta_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t) \cdot \Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}(t) \quad (5.21)$$

Hierbei spielt es keine Rolle, welcher Art die Wärmeverluste sind, oder über welche Außenflächen Wärme fließt bzw. abstrahlt. Zwar vergrößert sich mit der Zeit die Gesamtfläche mit im Vergleich zur Umgebung höherer Temperatur, aber die Temperaturdifferenzen nehmen ab. Diese transienten Änderungen werden pauschal über die exponentielle Abnahme des Terms berücksichtigt. Die Software des verwendeten Messgeräts stellt Gleichung 5.19 zur Anpassung des Signalverlaufs zur Verfügung. Ein weiteres Modell, das die Software zur Verfügung stellt, kann Wärmeverluste berücksichtigen. Allerdings wird das dazu verwendete Modell nicht explizit genannt. Vermutlich verwendet die Software in diesem Fall eine Gleichung, die Gleichung 5.21 ähnlich ist.

Laut dieser Gleichung ist das Signal für eine kurze Weile ($t \rightarrow 0$, $t > 0$) sehr klein ($U \rightarrow 0$) und weist auch im weiteren Verlauf keine sprunghaften Verschiebungen auf. Bei Messungen an Diamantfolien wird aber häufig eine sprunghafte Verschiebung des Detektorsignals zum Zeitpunkt $t = 0$ beobachtet. Für eine kurze Weile bleibt das Signal anschließend konstant, bevor der typische Anstieg beobachtet wird. Die Verschiebung ist im Vergleich zum folgenden Anstieg zwar klein, aber dennoch deutlich. Sofern eine Signalverschiebung auftritt, wird

sie zu höheren Temperaturen größer. Selten wird eine zweite sprunghafte Änderung des Signals mit ähnlichem Betrag wie bei der ersten Verschiebung beobachtet, die allerdings das Signal in die umgekehrte Richtung verschiebt.

Da die Software des verwendeten Messgeräts weder solche Sondereffekte berücksichtigen kann, noch eine Bearbeitung der Messdaten erlaubt, werden die Messdaten in einer externen Software bearbeitet und angepasst. Im Folgenden werden die Voraussetzungen für die Implementierung der Anpassungsfunktionen in diese Software sowie für die Bearbeitung der Messdaten erklärt.

Für die zum Zeitpunkt $t = 0$ auftretende sprunghafte Verschiebung sind mehrere Erklärungen denkbar. Es kann sich entweder um eine sprunghafte Temperaturerhöhung einer vom Detektor beobachteten Fläche handeln oder um eine sprunghafte Änderung in den optischen Bedingungen. An der zentralen Kreisfläche im Deckel des Probenhalters, die als Maske für die bestrahlte Fläche des Folienstücks dient, wird selbst dann keine Temperaturänderung festgestellt, wenn der Probenhalter ohne eingelegtes Folienstück bestrahlt wird. Das Folienstück selbst müsste also Strahlung in beobachtete Bereiche reflektieren oder transmittieren.

Die sprunghafte Verschiebung ähnelt tatsächlich jener, die von Mehling *et al.* [243] an transluzenten Materialien in axialer Richtung gemessen wurde. Die Transmission in axialer Richtung von ungefähr 20 μm dicken, nanokristallinen Diamantfolien, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt worden sind, beträgt bei einer Wellenlänge von 1064 nm höchstens 30% [251]. Die Transmission in radialer Richtung sollte wegen der deutlich größeren Distanz zwischen bestrahlter und beobachteter Fläche sowie wegen der auf Grund der stängeligen Mikrostruktur höheren Grenzflächendichte wesentlich geringer sein. Da Strahlungsprozesse zudem nicht zur Erklärung der selten beobachteten, zweiten sprunghaften Verschiebungen herangezogen werden können, wird als wahrscheinlicher erachtet, dass die Ursache der sprunghaften Verschiebungen in sehr schnellen Änderungen in den optischen Bedingungen liegt.

Diese könnten durch die Wärmeausdehnung des bestrahlten Zentrums des Folienstücks verursacht werden, die seine Verformung zur Folge haben könnte. Solch eine Verformung könnte sehr schnell erfolgen, wenn die Temperatur der bestrahlten Fläche beispielsweise in Folge des Laserpulses sehr schnell steigt oder das Folienstück während der Abkühlung der bestrahlten Fläche schlagartig in seine ursprüngliche Form relaxiert. Diese beiden Prozesse hätten eine entgegengesetzte sprunghafte Verschiebung zur Folge. Gleichzeitig ist eine langsame Relaxation in die ursprüngliche Form denkbar, die sich im Signalverlauf nicht durch eine sprunghafte Verschiebung äußern würde, sondern als langsame, zeitabhängige Verschie-

bung. Eine solche Verschiebung ist wesentlich schwieriger von der durch die Temperaturänderung der beobachteten Fläche verursachten Signaländerung zu separieren und zu quantifizieren als sprunghafte Verschiebungen.

Falls die Vermutung zutrifft, hängt der Grad der Verformung von mehreren Faktoren ab: Zunächst bestimmen die Intensität des Laserpulses, die Absorption und die Dicke des Folienstücks die tatsächliche Temperaturerhöhung im bestrahlten Zentrum. Anschließend bestimmen die Steifigkeit, in welche wiederum die Dicke eingeht, und der Ausdehnungskoeffizient der Folie den Grad der Verformung. Schließlich hat die Temperaturleitfähigkeit, neben den genannten Eigenschaften des Folienstücks, den Haupteinfluss auf den zeitlichen Verlauf der Relaxation des Folienstücks in seine ursprüngliche Form. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Diamant aus CVD-Prozessen nimmt mit steigender Temperatur zu [252]. Dies könnte die zu höheren Temperaturen zunehmende Verschiebung erklären und widerspricht der Vermutung somit nicht.

Es kann nicht abschließend geklärt werden, welche Prozesse – möglicherweise in Kombination – zu den beobachteten Sondereffekten im Signalverlauf beitragen. Eine möglichst genaue Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wäre nur möglich, wenn die Ursachen der Sondereffekte geklärt und beseitigt oder analytisch beschrieben werden könnten. Pragmatischer erscheint der Ansatz, den größten Beitrag zum Fehler in der Temperaturleitfähigkeit durch eine Eliminierung der sprunghaften Anstiege wesentlich zu verringern.

Die Anpassung derart bearbeiteter Messdaten erfolgt mit Hilfe der Software *Mathematica 9* von *Wolfram Research, Inc.* (Champaign, IL, Vereinigte Staaten von Amerika).¹³ Die Software verwendet automatisch die geeignetste Methode zur Datenanpassung. Dabei werden alle Datenpunkte berücksichtigt, sodass die Berechnung auf Grund der Komplexität von Gleichung 5.21 lange dauert. Um die Laufzeit zu verkürzen, wird die Gleichung vereinfacht.

Der axiale Anteil $\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)$ des Produkts geht für eine sehr geringe Dicke l des zu charakterisierenden Folienstücks gegen eins (siehe Gleichung 5.14). Ist zudem die Temperaturleitfähigkeit in axialer Richtung deutlich größer als in radialer Richtung, verringert sich der Einfluss des axialen Anteils weiter.¹⁴ Daher wird $\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t) = 1$ angenommen. Als Einfluss von

¹³ Das Skript zur automatisierten Anpassung der Messdaten wurde gemeinsam mit Dr. Felix Schmidt, AG Statistische Physik und Theorie der kondensierten Materie (Prof. Hans Werner Diehl), *Universität Duisburg-Essen*, entwickelt.

¹⁴ Bei den zu charakterisierenden Diamantfolien kann angenommen werden, dass jede Achse in axialer Richtung im zylinderförmigen Volumen oberhalb der bestrahlten, kreisförmigen Fläche kurz nach der Absorption des Laserpulses beinahe isotherm ist. Ihre axiale Temperaturleitfähigkeit ist auf Grund der stängeligen Mikrostruktur um ca. zwei Größenordnungen höher als ihre radiale Temperaturleitfähigkeit.

$\Theta_{\parallel, \text{Wärmeverlust}}(t)$ verbleibt der Wärmeverlustterm nach Cowan. Die Vereinfachung von Gleichung 5.21 führt so zu Gleichung 5.22, die das Detektorsignal $U_{\perp, \text{Wärmeverlust}}$ beschreibt.

$$U_{\perp, \text{Wärmeverlust}}(t) = u \cdot \underbrace{\Theta_{\parallel, \text{adiabatisch}}(t)}_{=1} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{\perp} k t}{l^2}\right) \cdot \Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}(t) \quad (5.22)$$

Freie Parameter bei der Datenanpassung sind nur λ_{\perp} , k und u mit $\lambda_{\perp} > 0$, $k \geq 0$ und $u > 0$. Der Wärmeverlustterm enthält die Temperaturleitfähigkeit im Zähler des Exponenten, um zu berücksichtigen, dass die Temperatur der Oberflächen, über die Wärmeverluste stattfinden, sich auf Grund von Wärmeleitung in das Material hinein ändert, und die Wärmeverluste dementsprechend verringert. Im betrachteten Fall findet diese Wärmeleitung fast ausschließlich in radialer Richtung statt, weshalb von Gleichung 5.21 zu Gleichung 5.22 das Symbol λ durch λ_{\perp} ersetzt wird. Für die Anpassung hat dies keine Konsequenzen, da der Parameter k unabhängig vom Rest der Gleichung angepasst werden kann und das Ergebnis für die Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung ausschließlich über den Faktor $\Theta_{\perp, \text{adiabatisch}}$ ermittelt wird.

Testweise wurde die nicht vereinfachte Gleichung 5.21 zur Anpassung der Messdaten der dicksten Diamantfolie verwendet, um die Vernachlässigung des axialen Anteils zu validieren. Gleichmaßen wurde getestet, ob die endliche Ausdehnung des ringförmigen Fensters im Deckel des Probenhalters berücksichtigt werden muss. Beide Ansätze führten nicht zu einer signifikanten Änderung der Ergebnisse, aber zu einer erheblichen Verlängerung der Laufzeit zur Berechnung.

Abbildung 5.11a) zeigt beispielhaft das Detektorsignal aus der Messung einer Diamantfolie bei 50 °C sowie zwei Anpassungen aller bzw. ausgewählter Messdaten nach Gleichung 5.22. Da sich die Wärmefront nach dem Passieren der beobachteten Fläche weiter in radialer Richtung bewegt, wird nach Erreichen des Maximums eine schnelle Abnahme des Signals beobachtet. Anschließend verlangsamt sich die Abnahme deutlich. Ein möglicher Grund für diese Verlangsamung liegt darin, dass das Folienstück in radialer Richtung nur einige Millimeter weiter ausgedehnt ist als der äußere Radius der beobachteten Fläche. Sobald die Wärmefront den Rand des Folienstücks in radialer Richtung erreicht, verringert sich die Temperaturdifferenz, der die Wärmediffusion folgt, woraufhin die Wärme langsamer diffundiert. Die beobachtete Fläche bleibt dann länger auf einer höheren Temperatur.

Dieses Ergebnis einer Messung der axialen Temperaturleitfähigkeit nach der Methode der zeitabhängigen Thermoreflexion mit einer *TF-LFA* von *Linseis GmbH* (Selb, Deutschland) bei Zimmertemperatur wurde persönlich mitgeteilt von Dipl.-Ing. Jonas Fecher, *Universität Erlangen-Nürnberg*.

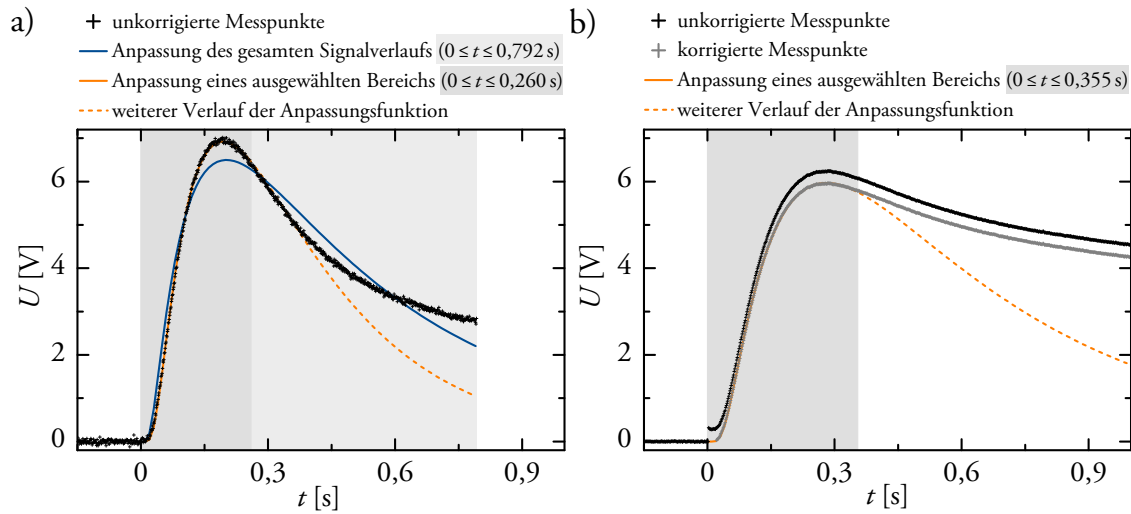


Abbildung 5.11:

Zeitabhängiges Detektorsignal der nanokristallinen Diamantfolie A2 sowie die Ergebnisse der Anpassung des gesamten Signalverlaufs bzw. eines ausgewählten Bereichs mittels Gleichung 5.22 bei

a) bei 50 °C und

b) bei 400 °C.

Da in Gleichung 5.22 von einer unendlich ausgedehnten Folie ausgegangen wird, wird eine solch deutliche Verlangsamung der Signalabnahme nicht erwartet. Die Anpassung des gesamten Signalverlaufs stimmt daher nur schlecht mit den Messdaten überein. Werden die anzupassenden Messdaten auf einen Bereich beschränkt, der kurz nach Erreichen des Maximums des Signalverlaufs endet, gelingt die Anpassung in diesem Bereich sehr gut. Die angepasste Funktion bildet sogar für eine kurze Dauer nach Ende des angepassten Bereichs weiter die Messdaten ab, bevor sie die gemessenen Daten zunehmend unterschätzt.

In Abbildung 5.11b) ist ein Detektorsignal desselben Folienstücks wie in Abbildung 5.11a) gezeigt. Statt bei einer Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ ist das Signal bei der höheren Temperatur von $T = 400\text{ °C}$ detektiert worden. Der Signalverlauf enthält eine deutliche sprunghafte Verschiebung zum Zeitpunkt $t = 0$. Nach Subtraktion der Verschiebung von allen Messdaten mit $t > 0$ sowie Auswahl des anzupassenden Bereichs stimmt die Anpassungsfunktion im ausgewählten Bereich gut mit dem Signalverlauf überein. Allerdings fällt auf, dass das Signal bei 400 °C noch langsamer abnimmt als bei 50 °C, und dementsprechend die Anpassungsfunktion bei 400 °C nicht mit dem weiteren Verlauf des Signals außerhalb des ausgewählten Bereichs übereinstimmt.

Für die Verarbeitung und die Anpassung der Messdaten gilt: Die Beschränkung des anzupassenden Bereichs wird immer dann einer Anpassung des gesamten Signalverlaufs vorgezogen, wenn die Anpassung insbesondere im Bereich des Signalanstiegs weniger von den Messdaten

abweicht. Dadurch werden Einflüsse von nicht in der analytischen Beschreibung berücksichtigten Effekten, wie beispielsweise von einer Verformung des Folienstücks, verringert oder eliminiert. Wenn die Anpassung im Bereich des Signalanstiegs trotz der Beschränkung des anzupassenden Bereichs weniger gut gelingt, kann vermutet werden, dass sich das Folienstück während der betrachteten Zeitdauer kontinuierlich verformt.

Eine Graphitbeschichtung der bestrahlten Fläche der nanokristallinen Diamantfolien ist nicht notwendig, da sie ausreichend IR-Strahlung für die Temperaturerhöhung absorbiert. Die mögliche Transmission von Strahlung in axialer Richtung durch die Folie beeinflusst den Signalverlauf auf Grund der Maskierung der bestrahlten Fläche durch den Deckel des Probenhalters nicht. Eine Graphitbeschichtung wäre sogar eher von Nachteil, da ihre typische Schichtdicke ungefähr der Foliendicke entspricht. Somit müsste die Wärme zunächst durch die Graphitschicht diffundieren, sodass der Signalverlauf verfälscht würde.

Um die Methode und die Datenbearbeitung zu validieren, wird eine dünne Scheibe aus Aluminiumoxid ($l = 0,293 \text{ mm}$, $\rho = 3,705 \text{ g cm}^{-3}$) charakterisiert, deren zu bestrahlende Fläche zur besseren Absorption mit Graphitspray besprüht wird. Obwohl die Scheibe recht dick ist, wird für die Auswertung Gleichung 5.22 herangezogen, die mögliche axiale Anteile vernachlässigt. Abbildung 5.12a) zeigt, dass die Ergebnisse dennoch bis ungefähr 600°C mit einer aus der Literatur gewonnenen Kurve für die Temperaturleitfähigkeit gut übereinstimmen. Sowohl bei der Anpassung des gesamten Signalverlaufs als auch bei der Anpassung eines ausgewählten Bereichs weichen die Ergebnisse bei Temperaturen über 600°C nach oben von der gezeigten Kurve ab; scheinbar steigt die Temperaturleitfähigkeit sogar. Die Abweichungen in der Temperaturleitfähigkeit stammen aus den bereits diskutierten Abweichungen in der Anpassung des Signalverlaufs, die bei höheren Temperaturen zunehmend auftreten. Solche Abweichungen bei der Anpassung scheinen zu Überschätzungen der Temperaturleitfähigkeit zu führen. Die Ergebnisse aus der Anpassung ausgewählter Signalbereiche streuen im Vergleich zu jenen aus der Anpassung der gesamten Signalverläufe oberhalb von 600°C deutlich weniger. Unterhalb von 600°C sind die Anpassungen der Signale in beiden Fällen von guter Qualität, und es ergeben sich ähnliche Werte für die Temperaturleitfähigkeit.

Die Validierung der Messmethode für eine Nickelfolie ($l = 65 \text{ }\mu\text{m}$) gelingt nicht. Die angesprochenen Sondereffekte zeigen sich bei dieser Folie in wesentlich größerer Ausprägung bei fast allen Temperaturen. Wiederum kann eine Verformung durch thermische Ausdehnung vermutet werden, die in diesem Fall vergleichsweise stark ausgeprägt wäre, da der Ausdehnungskoeffizient von Nickel ungefähr eine Größenordnung größer als derjenige von Diamant ist. Zudem ist die Nickelfolie wegen ihrer geringeren Dicke und ihrer höheren Elastizität deutlich weniger steif als die Aluminiumoxidscheibe.

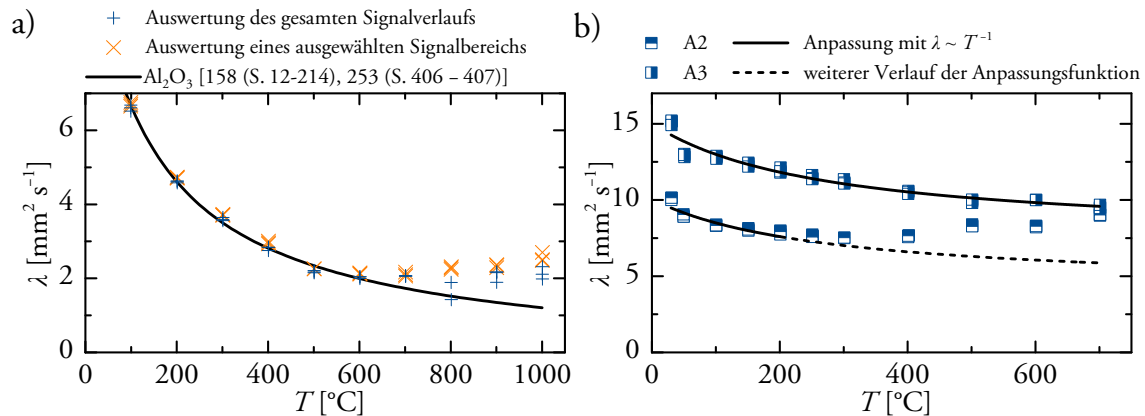


Abbildung 5.12:

- Radiale Temperaturleitfähigkeit von Aluminiumoxid im Vergleich mit Literaturdaten. Temperaturabhängige Literaturdaten der Wärmeleitfähigkeit [158 (S. 12-214), 253 (S. 406 - 407)] wurden mit $\kappa \sim T^{-1}$ angepasst und auf eine Rohdichte von $\rho = 3,705 \text{ g cm}^{-3}$ gemittelt. Daraus wurde λ berechnet.
- Radiale Temperaturleitfähigkeit der Diamantfolien A2 und A3. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit $\lambda \sim T^{-1}$ angepasst.

Abbildung 5.12b) zeigt beispielhaft, wie aus den Ergebnissen für die Temperaturleitfähigkeit der Diamantfolien eine stetige temperaturabhängige Kurve ermittelt wird, die zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit verwendet wird. Generell wird eine reziproke Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von der absoluten Temperatur angenommen. Strenggenommen wird diese Abhängigkeit primär der Wärmeleitfähigkeit zugeordnet, wenn Umklappprozesse die Phononenstreuung bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur dominieren [57 (S. 48 - 50), 254 (S. 96), 55 (S. 129)]. Bei solchen Temperaturen ist jedoch die spezifische Wärmekapazität weitgehend konstant [254 (S. 96)]. Gegebenenfalls gilt der reziproke Zusammenhang für die Temperaturleitfähigkeit sogar schon bei geringeren Temperaturen als für die Wärmeleitfähigkeit, wenn parallel zur zunehmenden Phononenstreuung auf Grund dominierender Umklappprozesse die Wärmekapazität noch nicht konstant ist.

Sind die gemessenen Signale und deren Anpassungen im gesamten Temperaturbereich von guter Qualität, kann die Anpassung für alle Messdaten erfolgen. Dies ist beispielsweise bei der in Abbildung 5.12b) gezeigten Folie A3 der Fall. Bei der Folie A2 muss die temperaturabhängige Anpassung auf den Bereich zwischen 30 und 200 $^\circ\text{C}$ beschränkt werden, da bei höheren Temperaturen die Anpassung der Messsignale weniger gut gelingt und die Temperaturleitfähigkeit zunehmend überschätzt wird. Die Temperaturleitfähigkeit bei höheren Temperaturen wird deshalb meist mit $\lambda \sim T^{-1}$ aus ihrer Anpassung im Temperaturbereich von 30 - 200 $^\circ\text{C}$ oder 30 - 300 $^\circ\text{C}$ extrapoliert.

Im Vergleich mit der Aluminiumoxidscheibe (siehe Abbildung 5.12a)) zeigen sich Abweichungen in den Anpassungen der Messdaten der Diamantfolien und Überschätzungen der Temperaturleitfähigkeit bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die vermutlich aus der Wärmeausdehnung resultierende Verformung könnte bei den um eine Größenordnung weniger dicken Diamantfolien eine wesentlich größere Rolle spielen.

5.6.4 Spezifische Wärmekapazität

Zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wird das DSC-Signal des Probenmaterials mit dem eines Referenzmaterials mit bekannter Wärmekapazität verglichen.¹⁵ Dazu erfolgt zusätzlich zu dem in Abschnitt 5.5 vorgestellten Vorgehen eine weitere Messung an dem Referenzmaterial [256 (S. 148 – 153)]. Um ein möglichst ähnliches DSC-Signal zu erhalten, sollte der Referenzprobekörper eine möglichst ähnliche thermische Masse aufweisen wie der Probekörper des Materials mit nicht genau bekannter Wärmekapazität. Die thermische Masse ist das Produkt aus Masse m und spezifischer Wärmekapazität c_p des Referenzprobekörpers oder des Probekörpers. Zur Erfüllung dieser Bedingung ($m_{\text{Referenz}} \cdot c_{p,\text{Referenz}} \approx m_{\text{Probe}} \cdot c_{p,\text{Probe}}$) werden die Einwaagen angepasst. Außerdem sollten die Probekörper jeweils in gutem thermischen Kontakt mit dem möglichst planen Tiegelboden stehen. Pulverförmiges Probenmaterial sollte manuell verdichtet werden [257], besser ist jedoch die Verwendung von verdichteten Probekörpern. Ist die Vergleichbarkeit der DSC-Signale durch Einhaltung der genannten Bedingungen gegeben, gibt Gleichung 5.23 die nicht genau bekannte Wärmekapazität der Probe in Abhängigkeit von der bekannten Wärmekapazität des Referenzmaterials [256 (S. 149)].

¹⁵ Anmerkung: Prinzipiell ist auch die Laserflash-Methode zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität geeignet, sofern in axialer Richtung gemessen wird. Die Wärmekapazität folgt direkt aus dem Temperaturanstieg der Rückseite des Probekörpers bei bekanntem Wärmeeintrag [240]. Normalerweise sind der Wärmeeintrag und der Proportionalitätsfaktor zwischen Temperaturanstieg und Signalhub nicht bekannt, sodass stattdessen die Signalhübe des Probekörpers und eines Referenzmaterials mit bekannter Wärmekapazität miteinander verglichen werden, um die Wärmekapazität der Probe zu erhalten [255].

Für dieses Vergleichsverfahren müssen möglichst identische experimentelle Bedingungen eingehalten werden. Die zur Verfügung stehenden Referenzprobekörper sind allerdings insbesondere wegen ihres deutlich größeren Volumens nicht hinreichend gut mit den Probekörpern aus Zinkoxid vergleichbar.

Für Messungen in radialer Richtung ist kein Verfahren zur Ermittlung der Wärmekapazität mittels Laserflash-Methode literaturbekannt. Zudem wäre die praktische Umsetzung eines ähnlichen Vergleichsverfahrens ungleich schwieriger, da keine geeigneten Referenzfolienstücke zur Verfügung stehen, da vergleichbare Absorptions- und Emissionsbedingungen deutlich schwieriger zu gewährleisten sind, und da simultane Messungen auf Grund des höheren Platzbedarfs des Probenhalters und wegen softwareseitiger Einschränkungen nicht möglich sind.

$$c_{p,Probe}(T) = \frac{U_{DSC,Probe}(T)}{U_{DSC,Referenz}(T)} \frac{m_{Referenz}}{m_{Probe}} c_{p,Referenz}(T) \quad (5.23)$$

Bei U_{DSC} handelt es sich jeweils um die DSC-Signale, die um die DSC-Signale aus der Messung der Basislinie korrigiert sind (siehe Abschnitt 5.5).

Treten beim ersten Aufheizen irreversible Effekte auf, die bei wiederholtem Aufheizen nicht mehr beobachtet werden, wird die Bestimmung der Wärmekapazität anhand der wiederholten Messung vorgenommen.

5.6.5 Messabweichungen

Fehlerquellen bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten

Da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in die Berechnung der thermoelektrischen Gütezahl eingeht, sollte seine Bestimmung mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden [18]. Dazu gilt es, eine Reihe möglicher Fehlerquellen zu vermeiden. Einige allgemeine Kritikpunkte an der Messanordnung des verwendeten Messgeräts und an der durch die Software vorgegebene Vorgehensweise bei den Messungen finden sich direkt und indirekt in einer Veröffentlichung von Iwanaga *et al.* [233]:

- Die Messungen der Thermospannung $U_{Seebeck}$ und der Temperaturen T_1 und T_2 finden nicht gleichzeitig statt. Ein genaueres Messergebnis könnte durch eine zeitlich symmetrische Messung erzielt werden.
- Der in Abbildung 5.6b) gezeigte, bei höheren Temperaturen zunehmend auftretende Ordinatenabschnitt wird zwar rechnerisch eliminiert, aber nicht von vornherein vermieden.
- Entlang der vertikalen Ausdehnung jedes der beiden kontaktierenden Sondenthermoelemente befindet sich der Probekörper in einem Temperaturgradienten. Die zu messenden Temperaturen sind damit nicht eindeutig definiert. Zur Verringerung des Gradienten wird eine ausgedehnte Probegeometrie verwendet. Dies kann bezüglich der mechanischen Belastbarkeit eine Herausforderung darstellen. Außerdem kann die Temperaturleitfähigkeit oft nicht an demselben Probekörper oder in der gleichen Richtung gemessen werden.
- Die mechanische Belastung von der Seite kann zu schlechtem Kontakt zwischen Proben und Sondenthermoelementen führen: Einerseits kann sich der Probekörper bei hoher Temperatur infolge der seitlichen Belastung verformen, und andererseits wird möglicherweise von vornherein eine zu geringe Kraft zur Kontaktierung gewählt, um mechanisches Versagen zu vermeiden.

- Die Temperaturdifferenz zwischen den Sondenthermoelementen ΔT sollte mindestens 3% der absoluten Temperatur der Probekörper betragen, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Wie in Abschnitt 5.6.1 erläutert, sinkt die reale Temperaturdifferenz im verwendeten Messgerät allerdings mit steigender Temperatur, so dass sie bei hohen Temperaturen weit weniger als 1% der Temperatur des Probekörpers beträgt.
- Wegen der räumlichen Ausdehnung der Schweißperlen der Sondenthermoelemente unterscheiden sich die Orte der Temperaturmessungen von den Orten, zwischen denen die Thermospannung am Probekörper abfällt. Die gemessenen Temperaturen werden den Rückseiten der Schweißperlen zugeordnet, wo die Zuleitungen der Thermoelemente aufeinandertreffen. Diese befinden sich gegenüber den Kontaktflächen mit dem Probekörper. Die gemessene Temperaturdifferenz entspricht daher nicht exakt der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen mit dem Probekörper. Wenn jedoch angenommen wird, dass die Temperaturdifferenz über beide Schweißperlen in Richtung der kalten Anschlussklemme ähnlich groß ist, sollten die gemessene und die tatsächliche Temperaturdifferenz hinreichend genau übereinstimmen. Die Annahme ähnlicher Temperaturdifferenzen über die beiden Schweißperlen ist insbesondere gerechtfertigt, wenn beide Schweißperlen einen ähnlichen, kleinen Durchmesser besitzen, und die Kontaktfläche der unteren Schweißperle eine nur wenig höhere Temperatur aufweist als die Kontaktfläche der oberen Schweißperle.
- Zur Messung der Thermospannung werden Zuleitungen aus einem Material mit niedrigem Seebeck-Koeffizienten empfohlen. Für das verwendete Messgerät bedeutet dies, dass die C-Typ-Thermoelemente den R-Typ-Thermoelementen vorzuziehen sind (siehe Abbildung 5.7b)). Die C-Typ-Thermoelemente haben des Weiteren den Vorteil der höheren Thermospannung (siehe Abbildung 5.7a) und der geringeren Anfälligkeit gegen Vergiftung.

Die Möglichkeit der Vergiftung insbesondere der R-Typ-Thermoelemente durch Diffusion von Fremdatomen in die Einzelschenkel hinein (siehe Abschnitt 5.6.1) hat zur Folge, dass die Seebeck-Koeffizienten sich mit der Zeit ändern. Dies hat Einfluss auf die Bestimmung der Thermospannung der Probe und die Messung der Temperaturen. Um größeren Fehlern entgegenzuwirken, wird der Seebeck-Koeffizient des Minusschenkels des unteren Sondenthermoelements anhand regelmäßiger Messungen eines Referenzprobekörpers aus Konstantan mit bekanntem Seebeck-Koeffizient¹⁶ neu kalibriert.

¹⁶ Die chemische Zusammensetzung von Konstantan variiert bei verschiedenen Herstellern. Daher werden ausschließlich der vom Hersteller des Messgeräts gelieferte Referenzprobekörper und der vom Hersteller angegebene Seebeck-Koeffizient zur Kalibrierung verwendet.

Diese Korrektur bezieht sich allerdings nicht auf die Temperaturmessungen. Zudem berücksichtigt sie nicht, dass die Minusschenkel der beiden Sondenthermoelemente nach einiger Zeit eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen, da das untere Sondenthermoelement immer leicht höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Infolgedessen kompensieren sich die Thermospannungen aus beiden Minusschenkeln mit $T_{\text{Ref}} < T < T_1$ nicht mehr exakt, sodass die Vereinfachung von Gleichung 5.7 zu Gleichung 5.8 nicht mehr streng gilt. Die möglicherweise unterschiedliche chemische Zusammensetzung hat weiterhin zur Folge, dass die Bestimmung der Temperaturdifferenz fehlerhaft sein kann. Sollten T_1 und T_2 bei gleicher Vergiftung gleichermaßen von den realen Temperaturen abweichen, so würde zwar die mittlere Temperatur des Probekörpers verfälscht, aber die Temperaturdifferenz wäre dennoch korrekt bestimmt.

Daher werden die Sondenthermoelemente regelmäßig erneuert. Als guter Kompromiss zwischen Messgenauigkeit und Kosten hat sich herausgestellt, die thermisch besonders belasteten Enden großzügig aus den Keramikrohren herauszuziehen, sie abzuschneiden und eine neue Schweißperle herzustellen. Mittels Laserschweißen unter Schutzgas¹⁷ lässt sich die Größe der Schweißperle selbst bei der sehr hochschmelzenden Wolfram-Rhenium-Legierung der C-Typ-Thermoelemente sehr gut einstellen. Bei diesem Verfahren wird außerdem die Gefahr einer späteren Beschädigung der Schweißperle minimiert, da sich die Drähte bereits während der Herstellung der Schweißperlen in den für sie vorgesehenen keramischen Zweilochrohren befinden können. Bei nachträglichem Einbringen der Drähte in das Keramikrohr besteht insbesondere die Gefahr des Auseinanderbrechens durch Verdrehen der Zuleitungen gegeneinander.

Bevorzugt werden relativ kleine Schweißperlen mit ausreichender mechanischer Belastbarkeit hergestellt. Ihr Durchmesser entspricht mit ca. 0,4 mm dem Doppelten des typischen Drahtdurchmessers der Einzelschenkel. Im Vergleich mit einer größeren Schweißperle ist daran vorteilhaft, dass über eine kleinere Schweißperle eine kleinere Temperaturdifferenz in Richtung der kalten Anschlussklemme abfällt, und dass die Temperaturdifferenz entlang der Kontaktfläche mit dem Probekörper kleiner ist [233].

Neben der schlechteren mechanischen Stabilität kleinerer Schweißperlen [233] besteht die Möglichkeit eines schlechteren thermischen und elektrischen Kontakts. Der Kontakt lässt sich einerseits verbessern, indem die Kontaktfläche durch Anschleifen der Schweißperle gereinigt und vergrößert wird. Andererseits können zusätzlich dünne Graphitfolien zwischen den Sondenthermoelementen und dem Probekörper eingeklemmt werden, wobei die Folien

¹⁷ Durchgeführt von Karlheinz Hesse, *Gesellschaft für Schweißtechnik International mbH, Niederlassung SLV Duisburg* (Duisburg, Deutschland).

zudem eine vorteilhafte Diffusionsbarriere darstellen [233]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde von letzterer Möglichkeit allerdings kaum Gebrauch gemacht.

Der thermische Kontakt wird weiterhin durch die Verwendung von Helium als Messatmosphäre verbessert. Unterhalb von 600 °C stimmen Messungen in Helium nicht mit Messungen in Vakuum überein [232]. Helium wird benötigt, um die Temperatur des jeweiligen Sondenthermoelements an diejenige seiner Kontaktstelle mit dem Probekörper anzugleichen, da der Wärmefluss durch Strahlung unterhalb von 600 °C dazu nicht ausreicht [232].

Die Erfahrung zeigt, dass das verwendete Messgerät eine nicht zu vernachlässigende Leckrate in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ aufweist. Dies hat zur Folge, dass gegen Ende einer mehrstündigen Messung, und damit gewöhnlicher Weise bei hohen Temperaturen, ein Sauerstoffpartialdruck in der Größenordnung von 100 Pa vorliegen kann. Zu Beginn einer Messung beträgt der Sauerstoffpartialdruck ca. 1 Pa. Seine Zunahme kann sich auf die chemische Zusammensetzung von C-Typ-Thermoelementen, auf die Stöchiometrie von Zinkoxid und auf die Zersetzung von Diamantfolien auswirken.

Der Hersteller lässt bei der Installation des verwendeten Messgeräts für die Messung des Seebeck-Koeffizienten von Konstantan eine Fehlergrenze von $\pm 8\%$ zu. Dies entspricht etwa $\pm 4 \mu\text{V K}^{-1}$. Da viele thermoelektrische Materialien höhere Seebeck-Koeffizienten als Konstantan aufweisen, dürfte mit entsprechender Sorgfalt eine kleinere relative Abweichung erreichbar sein. Allerdings sollte auf Grund der schleichenden Vergiftung der Sondenthermoelemente und der weiteren genannten Fehlerquellen angenommen werden, dass die relative Abweichung durchaus $\pm 5\%$ betragen kann.

Fehlerquellen bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist unter einigen Aspekten anfällig für Fehler. Dies betrifft zunächst die praktische Umsetzung der getroffenen Annahmen, und im Weiteren Unzulänglichkeiten bei der Bestimmung der geometrischen Abmessungen.

Eine wichtige Voraussetzung bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit auf die beschriebene Weise ist, dass das elektrische Feld zwischen den Sondenthermoelementen homogen ist, sodass die Äquipotentialflächen auf Höhe der beiden Kontaktstellen parallel zueinander sind. Daher sollte der Probekörper idealerweise vollflächig von den Elektroden kontaktiert sein. Dies ist nicht immer gegeben, da die Kontaktflächen des Probekörpers nicht absolut planparallel hergestellt werden können, und da die Elektroden ebenfalls nicht perfekt plan sind. Ein gewisser Ausgleich kann durch die Beweglichkeit der oberen Elektrode, welche über eine Kugel gelagert ist, geschaffen werden. Bei den Diamantfolien ist darauf zu achten, dass der Rand des gleichzeitig zur Fixierung verwendeten Silberleitlacks gerade und parallel zum Folienende

verläuft. Insbesondere darf zwischen der Rückseite der Folie und dem Aluminiumoxidquader nur eine äußerst geringe Menge Leitlack eindringen.

Der Fehler, der aus nicht perfekt planparallelen Kontaktflächen zwischen Probekörper und Elektroden resultiert, kann reduziert werden, indem die Sondenthermoelemente in deutlichem Abstand von der jeweils näheren Elektrode kontaktiert werden. Der Abstand sollte mindestens der Dicke des Probekörpers entsprechen [70 (S. 92), 69]. Hinzu kommt, dass mit zunehmendem Abstand der Einfluss des Peltier-Effekts verringert wird, der an den Kontaktflächen des Probekörpers mit den Elektroden auftritt [70 (S. 92), 69]. Der Peltier-Effekt induziert entgegengesetzte Temperaturänderungen an den Kontaktflächen, die nach kurzer Zeitverzögerung die Temperaturverteilung zwischen den Sondenthermoelementen ändern. In der Folge ändert sich die zwischen den Sondenthermoelementen abfallende Thermospannung in Abhängigkeit vom Strom, sodass die Strom-Spannungs-Kennlinie nicht mehr linear verläuft. Indem der Strom automatisch auf relativ kleine Beträge angepasst, die Messung schnell durchgeführt und der Abstand der Sondenthermoelemente zu den Elektroden ausreichend groß gewählt wird, wird die Verfälschung des Messergebnisses durch den Peltier-Effekt vermieden [70 (S. 92), 69].

Der Einfluss der Sondenthermoelemente auf die Feldverteilung im Probekörper wird im Allgemeinen vernachlässigt [70 (S. 92)]. Die durch die Sondenthermoelemente kontaktierten Flächen sollten klein sein, um Störungen der Homogenität des Feldes zu vermeiden [69]. Dies ist ein weiterer Vorteil vergleichsweise kleiner Schweißperlen. Trotz der geringen Dicken der Diamantfolien wird die Annahme des vernachlässigbaren Einflusses der Sondenthermoelemente aufrechterhalten, was möglicherweise eine Fehlerquelle darstellt.

Die laut Martin *et al.* [69] größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit sind die in die Berechnung einfließenden geometrischen Größen. Bei guter Probenpräparation kann die Querschnittsfläche von Probekörpern aus Zinkoxid mit typischen Abmessungen auf 1,3% genau bestimmt werden. Bei den Diamantfolien ist die Bestimmung der Dicke mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet, deshalb wird für die Querschnittsfläche der dünnsten Folien eine relative Unsicherheit von 5,3% angenommen. Die Verwendung einer Mikroskopkamera zur Ermittlung des Abstands der Sondenthermoelemente ist anderen, nicht berührungsfreien Methoden überlegen. Dabei minimiert die beschriebene Vorgehensweise bei der Kalibrierung der digitalen fotografischen Aufnahme mögliche Parallaxenfehler. Allerdings sind die Ränder der Kontaktflächen und damit deren Mitte nicht exakt, sondern nur auf 2 – 3 Pixel genau bestimmbar. Ein Pixel besitzt je nach Vergrößerungsfaktor eine Kantenlänge von 20 – 30 μm , sodass bei einem typischen Abstand der Sondenthermoelemente von 6 mm eine Unsicherheit von 3% angenommen wird. Aus den geometrischen Abmessungen ergibt sich im ungünstigsten Fall eine Unsicherheit von 8,6%

für die elektrische Leitfähigkeit der dünnsten Diamantfolien. Bei Zinkoxidproben beträgt die Unsicherheit im ungünstigsten Fall 4,4%.

Die thermische Ausdehnung der Probekörper wird nicht berücksichtigt. Zum einen stellt sie einen nur sehr kleinen Effekt dar. Zum anderen hebt sich die relative Änderung im Abstand der Sondenthermoelemente mit einer der beiden relativen Änderungen der Kantenlängen der Querschnittsfläche auf, sofern die Ausdehnung isotrop stattfindet. Die Ausdehnungskoeffizienten von Zinkoxid und Diamant liegen deutlich unter 10 ppm K^{-1} [252, 51], sodass sich bei 1000 °C eine Abweichung in der elektrischen Leitfähigkeit von höchstens $-0,7\%$ ergeben würde.

Die Güte der Messung der elektrischen Kennwerte ist sehr hoch und der resultierende, auf die in dieser Arbeit gezeigten Proben bezogene Fehler ist vernachlässigbar klein. Der Hersteller gibt bei der Installation des verwendeten Messgeräts für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Referenzprobe aus Konstantan eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$ vor. Ungefähr die Hälfte der Unsicherheit wird der Bestimmung der geometrischen Größen zugeschrieben. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Proben ist der Widerstand um mindestens zwei Größenordnungen größer als derjenige der Referenzprobe. Einerseits ist die elektrische Leitfähigkeit von Konstantan um mehr als eine Größenordnung größer als diejenige der hochdotierten Halbleiter. Andererseits ist die Querschnittsfläche der Referenzprobe um fast eine Größenordnung, verglichen mit den Diamantfolien sogar um ca. zwei Größenordnungen größer. Die relative Unsicherheit aus der elektrischen Messung wird einen relativen Wert von $0,05\%$ daher nur dann überschreiten, wenn große Kontaktprobleme auftreten. Letzteres wird allerdings vermieden, indem das Messgerät vor jeder Messwerterfassung eine Überprüfung durchführt.

Wie von Martin *et al.* [69] beschrieben, stellt die Bestimmung der geometrischen Abmessungen die größte Fehlerquelle dar. Weitere Fehler sind vergleichsweise klein oder nicht quantifizierbar. Daher werden für die elektrische Leitfähigkeit die relativen Unsicherheiten aus der Geometriebestimmung angenommen, die im jeweils ungünstigsten Fall für Diamant $8,6\%$ oder $4,4\%$ für Zinkoxid betragen.

Fehlerquellen bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit

Bei guten experimentellen Bedingungen ist die Bestimmung der axialen Temperaturleitfähigkeit mit einer Messunsicherheit von $3\% - 6\%$ behaftet [258 – 260]. 90% der Unsicherheit liegen dabei in der korrekten Messung und Anpassung des Signalverlaufs sowie in den Unterschieden zwischen den experimentellen Bedingungen und den theoretischen Annahmen [260]. Daher ist insbesondere darauf zu achten, dass die bestrahlte Fläche des Probekörpers zum Zeitpunkt $t = 0$ möglichst isotherm ist. Dazu wird das zwischen Laser und Probekörper

befindliche Fenster vor jeder Messung gereinigt und die Graphitbeschichtung des Probekörpers erfolgt möglichst gleichmäßig. Bei sehr porösen Probekörpern kann die Gleichmäßigkeit der Beschichtung allerdings nicht optimal gewährleistet werden, da die graphithaltige Sprühflüssigkeit in die Poren eindringt.

Die relative Unsicherheit bei der Messung der Dicke des Probekörpers wird unter den gegebenen Bedingungen mit 1% angenommen. Da die Dicke im adiabatischen Fall laut Gleichung 5.15 quadratisch in die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit eingeht, beträgt die mögliche Abweichung $\pm 2\%$, wobei eine Unterschätzung der Dicke eine Unterschätzung der Temperaturleitfähigkeit zur Folge hat und umgekehrt.

Wie bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird die thermische Ausdehnung auch bei der Bestimmung der axialen Temperaturleitfähigkeit vernachlässigt. Eine temperaturabhängige Abweichung der Dicke von bis zu $-0,7\%$ führt zu einer Abweichung der Temperaturleitfähigkeit von bis zu $-1,4\%$ bei 1000 °C .

Selten kann beobachtet werden, dass die Temperaturleitfähigkeit bei 30 °C und bei 50 °C nicht gut zu den bei höheren Temperaturen gemessenen Werten passt, siehe beispielsweise Abbildung 5.12b). Dies ist wahrscheinlich auf eine nicht ausreichende Temperaturhomogenität in Probekörper und Probenhalter zurückzuführen. Da die Messung der Temperatur in geringem Abstand zum Probenhalter erfolgt, kann nur die Temperaturstabilität der Atmosphäre, aber nicht des Probenhalters oder gar des Probekörpers zur Freigabe der Messung herangezogen werden. Bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100 °C ist die Regelung des Ofens möglicherweise nicht im idealen Bereich, um schnell Temperaturhomogenität in der Ofenkammer zu erreichen.

Wie bei der Bestimmung der axialen Temperaturleitfähigkeit [260] wird auch bei der Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung der Großteil der Unsicherheit in der korrekten Messung und Anpassung des Signalverlaufs sowie in den Unterschieden zwischen den experimentellen Bedingungen und den theoretischen Annahmen vermutet. Hierzu werden ausdrücklich die in Abschnitt 5.6.3 diskutierten, nur zum Teil korrigierbaren Sondereffekte gezählt. Im ungünstigen Fall könnten diese die Unsicherheit im Vergleich zur Unsicherheit bei der axialen Bestimmung deutlich steigern. Ist allerdings die Übereinstimmung der Anpassung und dem Signalverlauf hoch, kann die Unsicherheit auf wenige Prozent geschätzt werden. Bei der Messung einer dünnen Aluminiumoxidscheibe (siehe Abbildung 5.12a)) treten unterhalb von 600 °C nur geringe Sondereffekte auf, sodass die relativen Abweichungen von der gezeigten Kurve $\pm 3\% - \pm 7\%$ betragen, obwohl die absoluten Messwerte bei hohen Temperaturen recht klein sind.

Auch bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit in radialer Richtung wird die Wärmeausdehnung vernachlässigt. Bei der Auswertung spielen zwar weder die Dicke noch die radiale Ausdehnung des Probekörpers eine Rolle, allerdings ändern sich die geometrischen Abmessungen des Probenhalters, wobei insbesondere der Radius der bestrahlten Fläche und der Radius der ringförmigen Öffnung wichtig sind. Im Vergleich mit den zuvor diskutierten Unsicherheiten wird die Ausdehnung des Probenhalters als vernachlässigbar eingeschätzt.

Bezüglich der axialen Temperaturleitfähigkeit von Zinkoxid wird die Messunsicherheit vorsichtshalber auf den höheren Wert (6%) des eingangs gegebenen Bereichs abgeschätzt, da die Auswirkungen des möglichen Eindringens von Graphitspray in die Poren nicht einfach zu quantifizieren sind. Die Signalverläufe lassen sich zwar gut anpassen, aber die theoretischen Annahmen stimmen möglicherweise mit den experimentellen Bedingungen nicht exakt überein. Je nach experimentellen Bedingungen und Güte der Anpassungen könnte die Unsicherheit in der radialen Temperaturleitfähigkeit der Diamantfolien erfahrungsgemäß 3% – 15% betragen. Ein Unsicherheitsbudget wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht erstellt.

Fehlerquellen bei der Messung der Rohdichte

Die Rohdichte wird an Probekörpern oder Folienstücken mit möglichst großem Volumen bestimmt. Prozessbedingt sind diese in den beiden Raumrichtungen senkrecht zur Press- und Stromrichtung bzw. zur Wachstumsrichtung deutlich ausgedehnter als parallel dazu. Die ausgedehnte Fläche und die Masse können mit vernachlässigbar kleinem Fehler gemessen werden. Daher werden für die Unsicherheit bei der Bestimmung der Rohdichte die jeweiligen Werte für die Unsicherheiten bei der Messung der Dicke übernommen: 1% für verdichtete Probekörper aus Zinkoxid und 5% für Folienstücke aus Diamant.

Die Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung führt bei 1000 °C bei einer angenommenen Abweichung der Abmessungen in jede Raumrichtung um $-0,7\%$ zu einer Überschätzung der Dichte von $+2,1\%$.

Fehlerquellen bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels DSC wird häufig mit 1% – 5% angegeben [256 (S. 155)]. Eine gute Vergleichbarkeit aller drei zur Berechnung der Wärmekapazität benötigten Messungen (DSC-Signale des leeren Tiegels, des mit dem Referenzmaterial gefüllten Tiegels und des mit dem Probenmaterial gefüllten Tiegels) erfordert jeweils möglichst gleiche Positionen des Probenträgers innerhalb des Ofens, der Tiegel auf dem Träger und des Probenmaterials innerhalb der Tiegels. Außerdem sollen die thermischen Kontakte, die thermischen Massen und die Temperaturleitfähigkeiten möglichst ähnlich sein. Sind diese Voraussetzungen gegeben, ist die zeitliche Verzögerung der Temperaturänderung vergleichbar [261, 257]. Eine ausführliche Analyse der Beiträge gelangt

zu einer relativen Gesamtunsicherheit von 1,5% [261], die sich allerdings konkret auf das gegebene Experiment unter guten Bedingungen bezieht.

Bei manuell verdichteten Pulvern ist anzunehmen, dass die Temperaturleitfähigkeit deutlich geringer ist als in mittels CAPAD verdichteten Probekörpern, da die thermischen Kontakte innerhalb des Pulvers schlechter sind. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Wärmekapazität eines Materials anhand von pulverförmigem Probenmaterial ist daher vermutlich zu 5%, dem höheren Wert des eingangs gegebenen Bereichs, abzuschätzen.

Auswirkungen auf die thermoelektrische Gütezahl

Zusammenfassend wird festgestellt, dass viele Beiträge zu den Gesamtunsicherheiten der einzelnen Transportkoeffizienten nicht quantitativ bekannt sind und ihre quantitative Ermittlung bezüglich der gegebenen Messmethoden und Proben sehr aufwändig wäre. Zum Teil werden daher selbst bekannte systematische Abweichungen nicht quantitativ ermittelt und korrigiert.

Die lineare Addition der Messunsicherheiten der einzelnen Größen führt zur maximalen Messunsicherheit der thermoelektrischen Gütezahl [18]. Für Zinkoxid beträgt sie 26%, wenn die in den vorangegangenen Abschnitten gegebenen Werte ($2 \cdot 5\% + 4\% + 6\% + 1\% + 5\%$) angenommen werden. Für die Diamantfolien liegt die maximale Unsicherheit der Gütezahl, je nach angenommener Unsicherheit der Temperaturleitfähigkeit, zwischen 32% und 44%. Der von Synder und Toberer [18] gegebene Hinweis, dass die maximale Unsicherheit der thermoelektrischen Gütezahl ohne Weiteres 50% erreichen kann, trifft demnach durchaus zu.

Günstig kann sich die Ermittlung von mehreren Größen anhand desselben Probekörpers auswirken. Beispielsweise reduziert sich die Unsicherheit in der axialen Wärmeleitfähigkeit eines Probekörpers aus Zinkoxid, wenn seine Dicke l sowohl in die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit (in adiabatischer Näherung $\lambda \sim l^2$) als auch in die Berechnung der Rohdichte ($\rho \sim l^{-1}$) eingeht.

Die Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung führt bei Zinkoxid zu keiner Abweichung der thermoelektrischen Gütezahl, sofern sie isotrop stattfindet. Die entsprechenden systematischen Abweichungen der Geometriegrößen heben sich gegenseitig auf.

Sofern die Transportkoeffizienten in unterschiedlicher Richtung gemessen werden, ist die Berechnung einer thermoelektrischen Gütezahl aus diesen Koeffizienten nur dann zulässig, wenn die Koeffizienten isotrop sind. Im Rahmen dieser Arbeit war eine unterschiedliche Messrichtung bei Probekörpern aus Zinkoxid unvermeidlich (siehe Abschnitt 5.2.3). Die konkreten Auswirkungen werden in Abschnitt 7.5.5 erläutert.

Neben den Transportkoeffizienten geht die absolute Temperatur in die Berechnung der Gütezahl ein. Die Unsicherheit der Temperaturmessung ist vergleichsweise gering. Insbesondere die Sondenthermoelemente im *ZEM-3* sind zwar durch den direkten Kontakt mit den Probenkörpern anfällig für Vergiftung, eine größere Messabweichung bezüglich der Temperatur wird allerdings durch die regelmäßige Überprüfung des Seebeck-Koeffizienten der thermisch am höchsten belasteten Zuleitung, nämlich des Minusschenkels des unteren Sondenthermoelements, vermieden.

Wird die Gütezahl gegen die Temperatur aufgetragen, ist die Abweichung aus der Temperaturmessung sowohl in der Gütezahl als auch in der Temperatur enthalten und mit dem gleichen Vorzeichen behaftet. Infolge kleiner Fehler bei der Temperaturmessung ist daher nur eine sehr kleine Abweichung des Temperaturverlaufs der Gütezahl zu erwarten.

6 Ergebnisse und Diskussion: Diamant

Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst mit der chemischen Zusammensetzung, der Mikrostruktur und der Dichte der nanokristallinen Diamantfolien. Die Ergebnisse der Messungen der thermoelektrischen Transportkoeffizienten werden vergleichend analysiert und auf Grundlage der chemischen und strukturellen Eigenschaften der Folien interpretiert.

6.1 Chemische und strukturelle Eigenschaften der Folien

Aus der Literatur ist bekannt, dass mittels CVD abgeschiedene Diamantfolien häufig eine inhomogene und anisotrope Mikrostruktur aufweisen. Dabei nimmt der Volumenanteil an borhaltigen Vorstufenmolekülen in der Gasphase während der Abscheidung großen Einfluss auf das Kornwachstum (siehe Abschnitt 3.2). Der Stoffmengenanteil an Bor und seine Verteilung bestimmen wesentlich die thermoelektrischen Eigenschaften der Folien.

Zunächst wird ihre Mikrostruktur mittels REM und XRD untersucht. Dabei werden mittlere Korngrößen bestimmt. Raman-Spektroskopie und GDOES sind geeignete Verfahren, um Aussagen zu den Anteilen an sp^2 -Kohlenstoff und Bor zu gewinnen. Der Anteil an sp^2 -Kohlenstoff hat dabei einen deutlich größeren Einfluss auf die Dichte der Folien als der Boranteil (siehe Abschnitt 3.4).

6.1.1 Mikrostruktur

Mittels REM werden Draufsichten aller Folien aufgenommen. Abbildung 6.1a) – c) zeigt repräsentative Draufsichten der Wachstumsseiten der Folien A1, A3 bzw. B1. Sie werden anhand der in Abschnitt 3.2 gegebenen Voraussetzungen diskutiert. Die Körner in den Folien A1 und A3 sind deutlich facettiert. Teilbereiche größerer Körner werden von kleineren Körnern überwachsen, da an Stellen, an denen wachsende Körner zusammentreffen, die Keimbildung für die sekundäre Keimbildung erleichtert ist. Die offensichtlichen Korngrößen sind sehr unterschiedlich. Dies ist typisch für die von van der Drift beschriebene Entwicklung des Wachstums. Außerdem unterscheiden sich die Wachstumsdauern der sichtbaren Körner, da

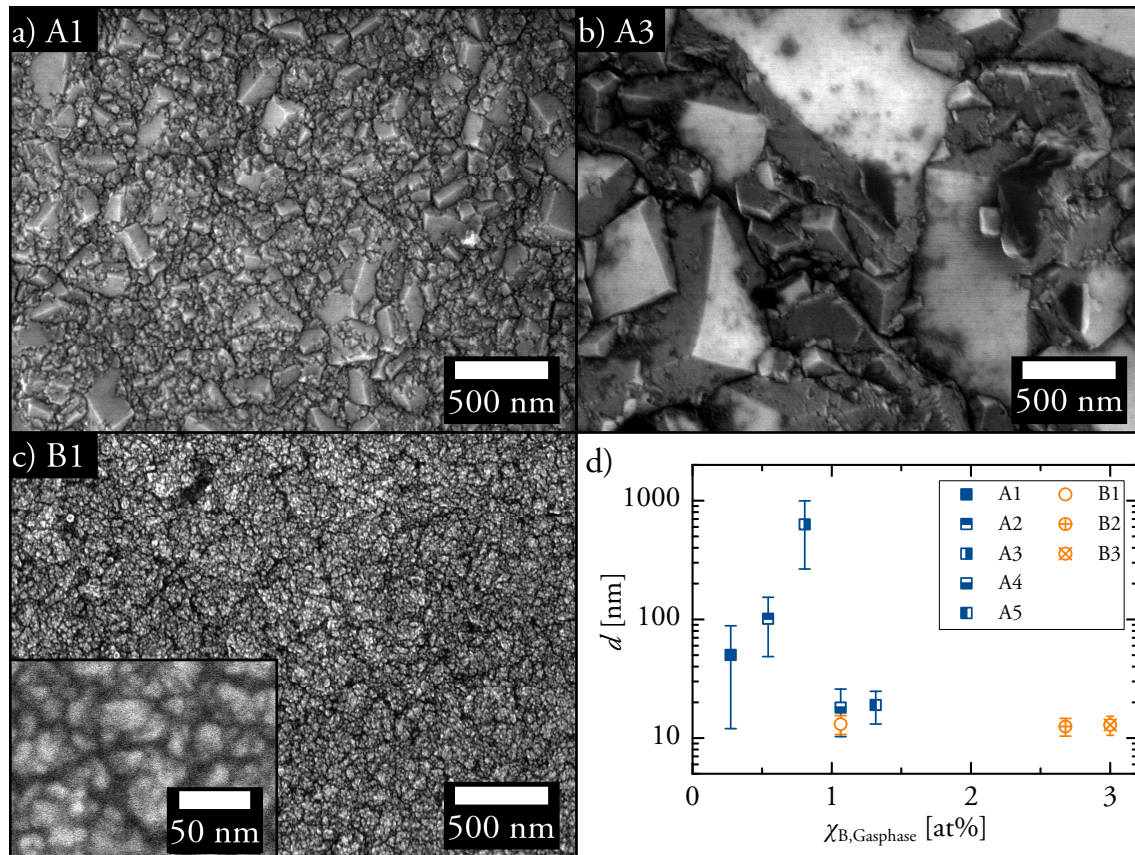


Abbildung 6.1:

- Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Wachstumsseiten von Folie A1,
- von Folie A3 und
- von Folie B1 in der Draufsicht.
- Die mittleren Korndurchmesser an der Wachstumsseite in Abhängigkeit vom Boranteil in der Gasphase während der Abscheidung (exklusive Wasserstoff). Die Fehlerbalken zeigen die einfache Standardabweichung an.

Abbildungsteile b) – d) nach Abbildung 2(b) – (d) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

die jeweilige Keimbildung unterschiedlich lang her ist. Die deutlich höhere Rate an sekundärer Keimbildung während der Abscheidung von Folie B1 führt zu wesentlich kleineren Körnern mit homogenerer Größe und ohne erkennbare Facetten.

Die gezeigten und die weiteren Draufsichten aller Folien werden nach dem in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Verfahren bezüglich der Mittelwerte der offensichtlichen Korndurchmesser ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1d) dargestellt. Bei geringen Boranteilen in der Gasphase während der Abscheidung ($\chi_{B, Gasphase} \leq 0,8$ at%) entstehen vergleichsweise große Körner, deren mittlere Durchmesser von 50 nm auf 630 nm zunehmen. Bei höheren Boranteilen in der Gasphase während der Abscheidung werden in den in Anlage A abgeschiedenen

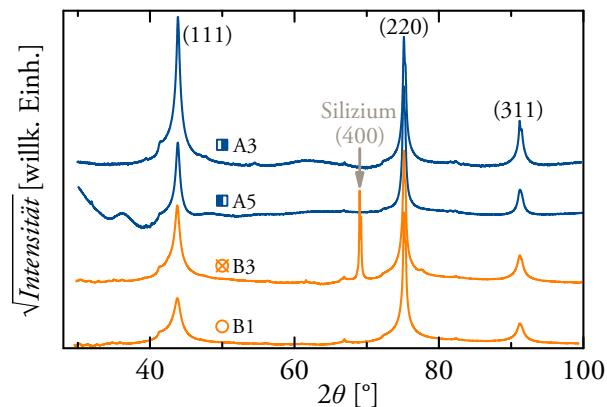


Abbildung 6.2:

Röntgendiffraktogramme der Folien A3, A5, B3 und B1. Die Diffraktogramme sind auf die Intensität des (220)-Reflexes normiert. Das Diffraktogramm der Folie A5 ist bei geringen Beugungswinkeln fehlerbehaftet, da diese Folie während der Messung durch eine Polyimid-Folie abgedeckt worden ist. Das Diffraktogramm der Folie B3 weist einen (400)-Reflex von einkristallinem Silizium auf, der durch eine Abplatzung im Probenhalter begründet ist.

Abbildung nach Abbildung 3 in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

Folien Korndurchmesser von knapp 20 nm gefunden, während die Korndurchmesser in allen dotierten Folien aus Anlage B nur etwa 13 nm betragen, obwohl die Folien B1, B2 und B3 mehr als doppelt so dick sind wie die Folien A4 und A5.

Die durch Fehlerbalken in Abbildung 6.1d) repräsentierten Standardabweichungen der Auswertung zeigen, dass die Korndurchmesser der in Anlage B abgeschiedenen Folien homogener sind als die Korndurchmesser der in Anlage A abgeschiedenen Folien. Bezogen auf den jeweiligen Mittelwert betragen die relativen Abweichungen etwa 18% für die Folien B1, B2 und B3. Die relativen Abweichungen der in Anlage A abgeschiedenen Folien nehmen mit zunehmendem Boranteil in der Gasphase von 76% auf 31% ab.

Abbildung 6.2 zeigt die Röntgendiffraktogramme ausgewählter Folien. Außer den Reflexen der Diamantphase sind keine signifikanten Anzeichen kristalliner Phasen¹⁸ vorhanden. Auffällig ist der vergleichsweise intensive (220)-Reflex. Seine erhöhte Intensität ist in der Vorzugsorientierung eines großen Volumenanteils entsprechender Kristallite begründet. Es ist zu vermuten, dass es sich dabei um ausgedehnte Kristallite in den stängeligen, parallel zur Wachstumsrichtung orientierten Körnern handelt (siehe Abschnitt 3.2). Zu den (111)- und

¹⁸ Bei der Auswertung sind insbesondere Borcarbide (B_xC_y), Siliziumcarbid (SiC), Graphit und elementares Bor als denkbare Fremdphasen in Erwägung gezogen worden. Während der Abscheidung der Folien mittels CVD ist die Bildung von Siliziumcarbid auf Grund der möglichen Diffusion von Silizium aus dem Substrat in die Folien nicht ausgeschlossen.

(311)-Reflexen tragen hingegen hauptsächlich zufällig orientierte Kristallite bei. Da diese vergleichsweise klein sind, erscheinen die zugehörigen Reflexe verbreitert.

Die quantitative Auswertung der Durchmesser der vorzugsorientierten Kristallite mittels Rietveld-Verfeinerung ergibt $d_{\text{XRD}} = 66 \text{ nm}$ für die laut der Intensitätsverhältnisse der Reflexe am stärksten texturierte Folie B1. Dieser Wert ist vermutlich der mittleren Länge der parallel zur Wachstumsrichtung ausgerichteten Stängelkristalle zuzuordnen. Er ist deutlich größer als der aus REM-Aufnahmen ermittelte Wert für den Korndurchmesser senkrecht zur Wachstumsrichtung ($d = 13 \text{ nm}$, siehe Abbildung 6.1d)) und unterstreicht somit die starke Anisotropie der nanokristallinen Diamantfolien.

Bei der am wenigsten texturierten Folie A3 betragen die entsprechenden Werte $d_{\text{XRD}} = 42 \text{ nm}$ bzw. $d = 670 \text{ nm}$. Dass die Länge der Stängelkristalle in dieser Folie wesentlich geringer ist als der Durchmesser senkrecht zur Wachstumsrichtung, liegt daran, dass die mittels REM beobachteten Körner nicht einkristallin sind. Sie enthalten eine hohe Dichte an Flächendefekten, die die räumliche Ausdehnung kohärenter Domänen verringern und auf diese Weise die Reflexe im Röntgendiffraktogramm verbreitern [41, 138].

Für die quantitative Korrelation der thermoelektrischen Transportkoeffizienten mit der Mikrostruktur werden die mittels REM ermittelten Korndurchmesser zugrunde gelegt. Einerseits werden diese in der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung bestimmt, in welcher auch die Transportkoeffizienten gemessen werden. Andererseits wird angenommen, dass die mittels REM erkennbaren Korngrenzen einen größeren Einfluss auf die Transportkoeffizienten haben als die Flächendefekte innerhalb der Körner.

6.1.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Umgebung der Bor- und Kohlenstoffatome in den Folien wird mittels Raman-Spektroskopie näher untersucht. Die Raman-Spektren der dotierten Folien sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die zur Anregung verwendete Wellenlänge von 532 nm hat zur Folge, dass die Signalintensität den Volumenanteil von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff deutlich überproportional wiedergibt, während die Diamantphase unterrepräsentiert ist [137, 147]. Die Raman-Spektren komplementieren somit die Röntgendiffraktogramme.

Alle Spektren zeigen mehr oder weniger ausgeprägt die grundlegenden Veränderungen, die sich in Folge der Bordotierung (siehe Abschnitte 3.1 und 3.3) und der Nanokristallinität (siehe Abschnitt 3.2) ergeben. Breite, flache Banden um $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ sind charakteristisch für die Bordotierung. Je weiter die Bande bei $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, desto höher ist der Boranteil (siehe Abschnitt 3.1). Die Bordotierung verschiebt außerdem die charakteristische Diamantlinie bei $\tilde{\nu} = 1332 \text{ cm}^{-1}$ zu geringeren

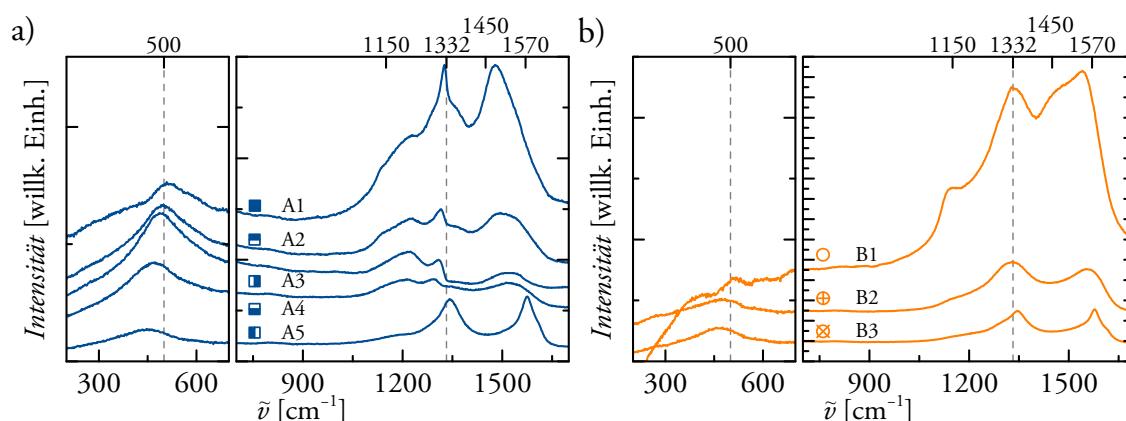


Abbildung 6.3:

Raman-Spektren der nanokristallinen Diamantfolien aus

a) Anlage A und

b) Anlage B.

Die Ordinaten der Wellenzahlenbereiche mit $\tilde{\nu} = 200 - 700 \text{ cm}^{-1}$ sind um einen Faktor 2,3 bzw. 6 gestreckt. Die Achsversätze der Kurven in diesen Bereichen sind an die Achsversätze in den Wellenzahlenbereichen mit $\tilde{\nu} = 700 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ angepasst.

Wellenzahlen und verzerrt sie asymmetrisch. In den Folien A5, B2 und B3 wird die Diamantlinie von der von Bor verursachten Bande um $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ und von den von graphitischem sp^2 -Kohlenstoff verursachten D- und G-Banden um $\tilde{\nu} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ bzw. um $\tilde{\nu} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ überlagert. Letztere treten in den Folien A5 und B3 vergleichsweise scharf auf. In der Folie B2 und insbesondere in der Folie B1 werden die D- und G-Banden von eigentlich als Schultern zu beobachtenden Banden bei $\tilde{\nu} = 1150 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ ergänzt und verschoben, was einem zunehmenden Anteil an *trans*-Polyethin in den Korngrenzen zugeschrieben wird (siehe Abschnitt 3.2). In den in Anlage A abgeschiedenen Folien ist insbesondere anhand des Wellenzahlenbereichs $\tilde{\nu} = 1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, dass das Verhältnis von *trans*-Polyethin zu graphitischem Kohlenstoff von Folie A1 zu Folie A5 zunehmend zugunsten des graphitischen Kohlenstoffs verschoben wird.

Die Stoffmengenanteile an Bor in den Folien werden auf zwei verschiedene Weisen quantifiziert. Zum einen wird zur GDOES jeweils ein kleiner Volumenanteil der Folie vollständig zersetzt und quantitativ das enthaltene Verhältnis von Bor- und Kohlenstoffatomen ermittelt. Dabei ist diese Methode gegenüber der ursprünglichen chemischen Umgebung der Fremdatome unempfindlich (siehe Abschnitt 5.4.3). Zum anderen wird die Verschiebung der Bande im Raman-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet (siehe Abschnitt 3.1). Der auf diese Weise ermittelte Boranteil bezieht sich laut May *et al.* vor allem auf Boratome auf substitutionellen Plätzen im Diamantgitter [147]. Möglicherweise unterschätzt er den tatsächlichen Boranteil, mutmaßlich in Abhängigkeit von der Korngröße (siehe [147] und Abschnitt 3.3).

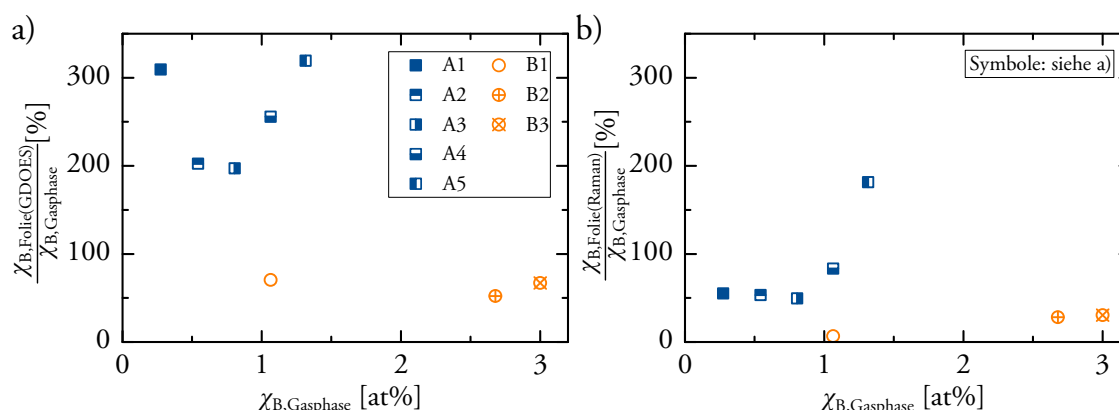


Abbildung 6.4:

- a) Stoffmengenanteile an Bor in den Folien laut GDOES und
- b) laut Raman-Spektroskopie in Abhängigkeit vom Boranteil in der Gasphase während der Abscheidung.

Abbildungsteil a) nach Abbildung 2(a) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

Die Stoffmengenanteile an Bor in den Folien werden in Abbildung 6.4 gezeigt. Sie sind in beiden Abbildungsteilen auf den jeweiligen Boranteil in der Gasphase während der Abscheidung normiert. Ohne Normierung, und unabhängig von der zu ihrer Ermittlung verwendeten Methode, nehmen die Boranteile in den Folien aus beiden Beschichtungsanlagen mit zunehmendem Boranteil in der Gasphase während der Abscheidung jeweils monoton zu. Nach der Normierung ergibt sich für die Folien A2 und A3 aus der Bestimmung mittels GDOES (Abbildung 6.4a)), dass ihr Boranteil jeweils ungefähr doppelt so hoch ist wie der Boranteil in der Atmosphäre, die sie während ihrer Abscheidung umgeben hat. Die im Vergleich zur Gasphase deutlich höheren Boranteile in den Folien A1, A4 und A5 gehen mit deutlich kleineren Körnern einher (siehe Abbildung 6.1d)). Dass die Löslichkeit von Bor in der Diamantphase äußerst gering ist (siehe Abschnitt 3.1), erklärt den erschwerten Einbau von Bor in die Folien mit größeren Körnern (A2 und A3). Diese Folien weisen einen geringeren Volumenanteil an wenig geordneten Korngrenzen auf, in denen sich Bor möglicherweise bevorzugt abscheidet (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3). Obwohl die Folien in der Anlage B in Atmosphären mit hohen Boranteilen abgeschieden worden sind und recht kleine Körner aufweisen, enthalten sie vergleichsweise wenig Bor. Ursächlich dürften die geringeren Prozessdrücke und die unterschiedlichen Methananteile sein (siehe Tabelle 5.1).¹⁹ Die Folie B2 weist ein etwas geringeres $\chi_{B,Folie(GDOES)} / \chi_{B,Gasphase}$ -Verhältnis als die Folien B1 und B3 auf.

¹⁹ Welche Mechanismen für die Variation der Korngröße mit dem Boranteil in der Gasphase während der Abscheidung und mit weiteren Abscheidungsparametern (siehe auch die Abschnitte 3.2 und 6.1.1) verantwortlich sind, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Möglicherweise ist auch bei dieser Folie der Einbau von Bor auf Grund eines erhöhten Diamantanteils erschwert.

Werden die Boranteile in den Folien aus den Raman-Spektren ermittelt (siehe Abbildung 6.4b)), ergeben sich jeweils deutlich geringe Werte als aus der Bestimmung mittels GDOES. Besonders auffällig ist dies bei den Folien A1 und B1. Das Verhältnis von $\chi_{\text{B,Folie(Raman)}}$ zu $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}}$, welches den Anteil Raman-aktiver Boratome quantifiziert, beträgt bei diesen beiden Folien nur 18% bzw. 9%. In den Folien A2, A3 und A4 sind es 25% bis 33%, in den Folien A5, B2 und B3 werden 46% bis 57% beobachtet. Der von May *et al.* [147] vermutete Zusammenhang mit der Korngröße kann insofern nicht bestätigt werden, als dass die Mehrheit der Folien mit sehr kleinen Körnern einen größeren Anteil Raman-aktiver Boratome aufweist als die Folie mit den größten Körnern (A3: $\chi_{\text{B,Folie(Raman)}} / \chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 25\%$). Da neben den mikrostrukturellen und chemischen Eigenschaften auch unterschiedliche Ladungsträgerdichten zu den Verhältnissen beitragen, werden die Zusammenhänge in Abschnitt 6.3.1 weiter diskutiert.

6.1.3 Dichte

Die Rohdichten der Folien können nicht mit hoher Genauigkeit bestimmt werden, da bei der Bestimmung der Schichtdicken der Folien eine Messunsicherheit von ca. 5% angenommen werden muss (siehe Abschnitt 5.6.5). Die Bestimmung der Archimedes-Dichte gelingt auf Grund des geringen Volumens der Folien ebenfalls nicht zufriedenstellend genau. Da bei Eintauchen der Folien in die Hilfsflüssigkeit aber keine Blasenbildung zu beobachten ist, kann angenommen werden, dass die Folien kaum offene Poren enthalten.

Gemittelt über alle Versuche der Dichtebestimmung an allen Folien ergibt sich eine Rohdichte von $\rho = 3,20 \text{ g cm}^{-3}$. Diese ist ca. 9% geringer als die Reindichte von Diamant. Die Verringerung wird durch erhöhte Anteile an nicht sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff- bzw. Boratomen verursacht (siehe Abschnitt 3.4). Wegen der Unsicherheiten bei der Dichtebestimmung lassen sich die mikrostrukturellen und chemischen Eigenschaften individueller Folien nicht mit ihrer jeweiligen Dichte korrelieren.

6.2 Thermische Stabilität

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität aller Folien wird in Abbildung 6.5 stellvertretend das Ergebnis der STA einer Folie gezeigt, die in Beschichtungsanlage A abgeschieden worden ist. Da für die STA eine gewisse Menge an Material benötigt wird, und da das entsprechende Folienstück für die Analyse zerstört wird, wird keine Folie verwendet, die Bestandteil der bisher gezeigten Reihe ist. Stattdessen wird ein Stück der Folie mit der internen Bezeichnung „K305 – 307r,v“ ($m = 23 \text{ mg}$, $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 1,7 \text{ at\%}$) analysiert.

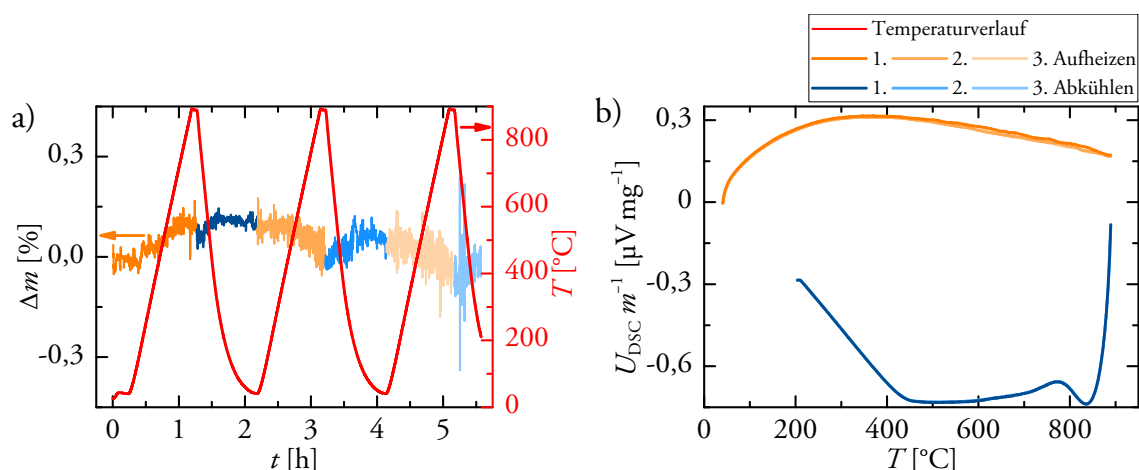


Abbildung 6.5:

Ergebnis der STA eines gemörserten Stücks der Folie „K305 – 307r,v”.

a) TGA- und

b) DSC-Signal bei dreimaligem Aufheizen und Abkühlen.

Um einen guten thermischen Kontakt zum Boden des Proben Tiegels herzustellen, wird das Folienstück gemörsert. Eine Verunreinigung mit Abrieb von Mörsersmaterial wird vermieden, indem das Folienstück vorsichtig und von Papier umgeben zerrieben wird. Im Proben Tiegel wird das Pulver manuell verdichtet. Zur STA wird es dreimal nacheinander mit einer Rate von 15 K min^{-1} auf 900 °C erhitzt, verbleibt für fünf Minuten bei dieser Temperatur und wird anschließend mit einer Rate von 35 K min^{-1} abgekühlt.

Das in Abbildung 6.5a) dargestellte Ergebnis der TGA zeigt, dass die Masse des gemörserten Folienstücks während der STA keine signifikante, systematische Änderung erfährt. Trotz Schwankungen und Rauschen des TGA-Signals beträgt die relative Massendifferenz selten mehr als 0,1%. Das Rauschen des TGA-Signals nimmt mit der Zeit leicht zu. Die Schwankungen korrelieren erfahrungsgemäß mit Änderungen des Luftdrucks in dem Raum, in welchem die STA-Anlage aufgestellt ist. Ihr offener Gasauslass ist der Grund für diese Korrelation.

Das gleichzeitig gemessene DSC-Signal ist in Abbildung 6.5b) dargestellt. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen ergeben sich jeweils Signale, die nicht signifikant voneinander abweichen. Lediglich das Signal beim ersten Aufheizen ist bei mittleren bis hohen Temperaturen leicht versetzt. Da der Versatz nicht mit einem signifikanten Masseverlust einhergeht, wird das Spülgas nicht mittels MS analysiert. Ein vergleichbarer Versatz im DSC-Signal beim ersten Aufheizen wird auch bei der STA eines Referenzmaterials (Saphir) beobachtet, nicht jedoch in der Basislinie, um welche beide Signale korrigiert werden. Daher wird davon ausgegangen, dass es sich um einen Sondereffekt handelt, der jeweils beim ersten Aufheizen eines

gefüllten Tiegels auftritt, der aber bezüglich der Folieneigenschaften bedeutungslos ist. Zudem weisen Messungen der elektrischen Transportkoeffizienten eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf (nicht gezeigt). Auf Grundlage der Reproduzierbarkeit elektrischer Messdaten und der Ergebnisse aus der STA werden die Diamantfolien in inerter Atmosphäre bis mindestens 900 °C als thermisch stabil angesehen.

6.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Diamantfolien lassen sich reproduzierbar messen. Die in den folgenden Abschnitten enthaltenen Messergebnisse werden daher an Folienstücken gewonnen, die nach ihrer Vorbereitung laut Abschnitt 5.1.2 nicht weiter behandelt worden sind.

6.3.1 Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerdichte

Die Seebeck-Koeffizienten aller dotierten Folien sind in Abbildung 6.6a) dargestellt. Alle Folien weisen *p*-Typ-Verhalten auf. Bei Zimmertemperatur liegen alle Seebeck-Koeffizienten im Bereich von 50 – 100 $\mu\text{V K}^{-1}$. Sie nehmen weitgehend linear zu und erreichen bei 900 °C Werte von 110 – 280 $\mu\text{V K}^{-1}$. Damit weist der hier gezeigte nanokristalline Diamant sehr viel höhere Seebeck-Koeffizienten auf als andere auf Kohlenstoff basierende, ausgedehnte Festkörper [7, 262, 263]. Die gute Linearität der Temperaturabhängigkeit wird als Anzeichen dafür gewertet, dass sowohl die effektive Masse der Ladungsträger als auch die Ladungsträgerdichten im gesamten betrachteten Temperaturbereich konstant sind. Ein Phonon-*Drag*-Effekt (siehe Abschnitt 3.7) wird nicht beobachtet.

Die Steigungen der an die Seebeck-Koeffizienten angepassten Geraden werden in Gleichung 2.23 eingesetzt, um die Ladungsträgerdichten zu berechnen. Dazu wird eine von der Ladungsträgerdichte unabhängige effektive Zustandsdichtemasse von $m^* = 0,8 m_0$ angenommen. Dies entspricht einem mittleren Wert der über einen weiten Bereich variierenden Literaturwerte [264 (S. 686), 50 (S. 11 – 12)]. Die aus dieser Annahme resultierende Unsicherheit muss bei Vergleichen der Zahlenwerte mit Werten aus der Literatur berücksichtigt werden. Relative Vergleiche der Folien untereinander sollten dennoch gut möglich sein.

Die resultierenden Ladungsträgerdichten sind in Abbildung 6.6b) in Abhängigkeit vom Boranteil in den Folien laut GDOES dargestellt. Bei den in Anlage A abgeschiedenen Folien nimmt die Ladungsträgerdichte monoton von $n \approx 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $n \approx 6,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zu. Nach Division durch die Kohlenstoffkonzentration in reinem Diamant (siehe Abschnitt 3.1) ergibt sich die relative Ladungsträgerdichte $\chi_{\text{Ladungsträger}}$. Sie beträgt 0,1% – 0,4%. Die in Anlage B abgeschiedenen Folien erreichen dieselbe Größenordnung.

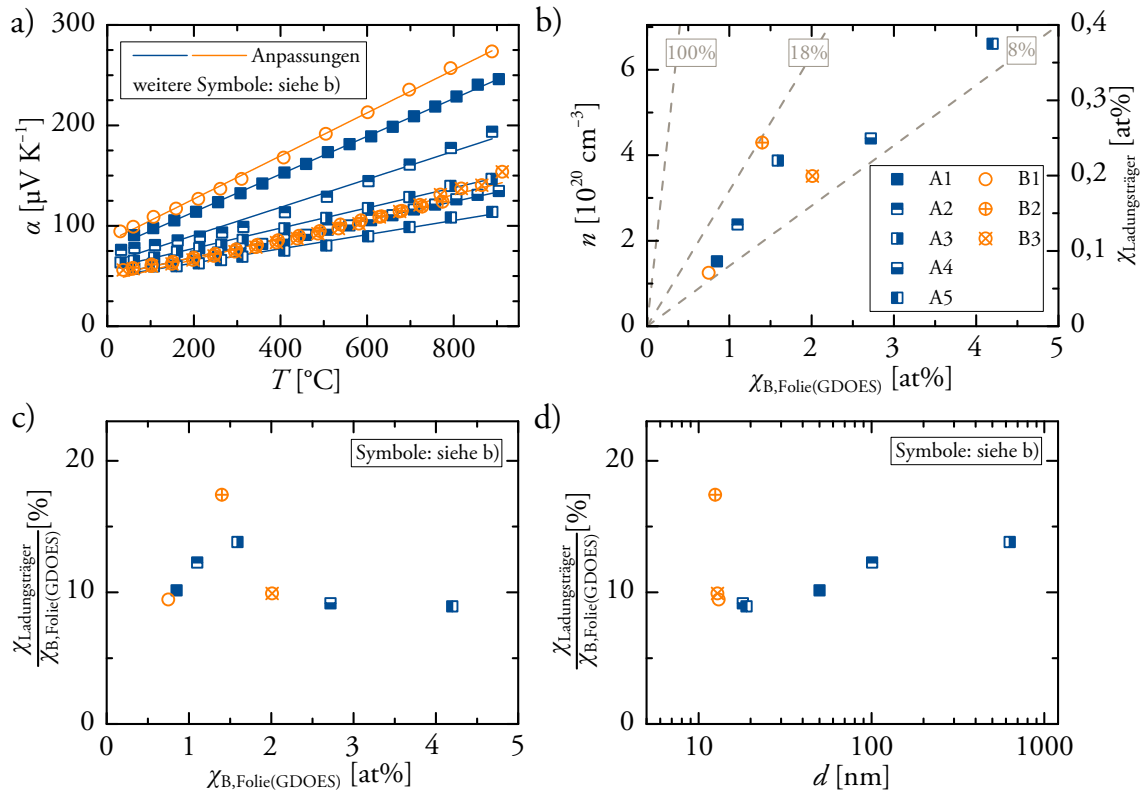


Abbildung 6.6:

- Seebeck-Koeffizienten und ihre linearen Anpassungen.
- Die aus den linearen Anpassungen in a) berechneten Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit von den Boranteilen in den Folien laut GDOES.
- Aus den Ladungsträgerdichten und den Boranteilen berechnete Dotiereffizienzen.
- Dotiereffizienzen in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße.

Abbildungsteile a) und b) nach Abbildung 4 in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von Elsevier genehmigt.

Würde jedes in einer Folie enthaltene Boratom einen freien Ladungsträger generieren, müsste der zugehörige Datenpunkt auf der mit „100%“ bezeichneten, gestrichelten Geraden in Abbildung 6.6b) liegen. Stattdessen liegen die Dotiereffizienzen, ausgedrückt als Verhältnisse von $\chi_{\text{Ladungsträger}}$ zu $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}}$, zwischen 8% und 18%. Die Dotiereffizienzen sind in Abbildung 6.6c) dargestellt. In fünf der acht Folien generieren nur zwischen 8,9% und 10,1% der Boratome einen Ladungsträger. In den Folien A2, A3 und B2 liegt dieser Anteil höher. Bei den Folien A2 und A3 ist die Aufnahme von Bor wegen ihrer größeren Körner (siehe Abbildung 6.1d)) zwar erschwert (siehe Abbildung 6.4a)), da die Löslichkeit von Bor innerhalb der Körner geringer ist als in den Korngrenzen; findet ein Boratom jedoch einen Platz innerhalb der Diamantphase, wird mit höherer Wahrscheinlichkeit ein Ladungsträger frei, da

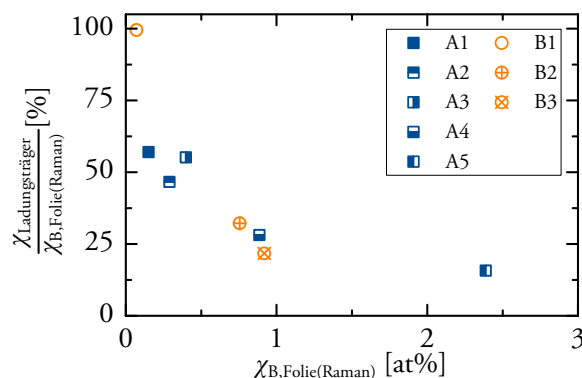


Abbildung 6.7:

Auf den Anteil an Raman-aktiven Boratomen bezogene relative Ladungsträgerdichten.

das Boratom in der Diamantphase eher einen substitutionellen Gitterplatz einnimmt. Dieses Argument lässt sich auf die vergleichsweise hohe Ladungsträgerdichte der Folie B2 übertragen. Ihr leicht verringerter Boranteil lässt ebenfalls einen erhöhten Diamantanteil vermuten (siehe Diskussion zu Abbildung 6.4a) in Abschnitt 6.1.2). Trotz ihrer geringen Korngröße erreicht die Folie B2 die höchste Dotiereffizienz. Allgemeiner betrachtet, könnten sowohl in Anlage A als auch in Anlage B solche Abscheidungsparameter, die zu einem Boranteil von $\chi_{B,Folie(GDOES)} = 1,1 - 1,6 \text{ at\%}$ führen, einen erhöhten Diamantanteil und eine erhöhte Dotiereffizienz in den Folien zur Folge haben.

Die Vermutung, dass Boratome in Korngrenzen oder in deren Nähe weniger Ladungsträger generieren, lässt sich anhand von Abbildung 6.6d) verdeutlichen. Mit abnehmender Korngröße gibt es während der Abscheidung eine zunehmende Zahl an Plätzen, an denen die Chemisorption borhaltiger Vorstufenmoleküle bevorzugt stattfinden könnte. Eine klassische Bordotierung von Diamant findet aber nur statt, wenn das Boratom einen substitutionellen Platz im Diamantgitter einnimmt.²⁰ Die Folie B2 bildet, wie im vorherigen Absatz diskutiert, eine Ausnahme. Ihre Korngrenzen sind möglicherweise vergleichsweise dünn und enthalten wenig sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff. Dennoch fällt ihre hohe Dotiereffizienz in der gewählten Darstellung besonders auf.

Abbildung 6.7 zeigt den Zusammenhang zwischen der relativen Ladungsträgerdichte und dem Stoffmengenanteil an Raman-aktiven Boratomen. In der am geringsten dotierten Folie B1 werden fast genauso viele Ladungsträger wie Raman-aktive Boratome beobachtet. Mit

²⁰ Anmerkung: Selbst wenn die Korngrenzen Fremdphasen enthalten sollten (siehe auch Abschnitte 3.3 und 6.1.1), ist nicht davon auszugehen, dass die Fremdphasen den Seebeck-Koeffizienten durch Ladungsträgerkompensation (n -Typ-Beiträge) beeinträchtigen. Alle denkbaren Phasen (elementares Bor, Borcarbide jeglicher Stöchiometrie und bordotierter, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff) weisen p -Typ-Verhalten auf [265 – 267].

zunehmendem Stoffmengenanteil Raman-aktiver Boratome nimmt das Verhältnis streng monoton ab, wobei die Folie mit den größten Körnern (A3) eine geringfügige Ausnahme darstellt. Dieser empirische Zusammenhang erscheint – in Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Folien – eindeutiger als der von May *et al.* [147] vermutete Zusammenhang mit der Korngröße. Letzterer kann anhand der in Abschnitt 6.1.2 bezüglich Abbildung 6.4b) diskutierten $\chi_{B, \text{Folie(Raman)}}$ -zu- $\chi_{B, \text{Folie(GDOES)}}$ -Verhältnisse nicht bestätigt werden. Hervorzuheben ist, dass die Darstellung in Abbildung 6.7 die vergleichsweise hohe Ladungsträgerdichten in der Folie B2 unabhängig bestätigt: Ihr Datenpunkt würde sich ansonsten nicht in den gezeigten Zusammenhang einreihen.

Insgesamt ergibt sich aus den gezeigten Zusammenhängen der Ladungsträgerdichten mit den Erkenntnissen über die Mikrostruktur sowie über die chemische Zusammensetzung (siehe Abschnitt 6.1) die Vermutung, dass Folien mit einem Boranteil von $\chi_{B, \text{Folie(GDOES)}} = 1,1 - 1,6 \text{ at\%}$ sowohl schmalere Korngrenzen als auch höhere Dotiereffizienzen aufweisen.

6.3.2 Elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten aller dotierten Folien nehmen laut Abbildung 6.8a) in Abhängigkeit von der Temperatur zu. Dabei ist die relative Zunahme umso stärker, je geringer die jeweilige Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur ist. Die Folie A3 weist die höchste Leitfähigkeit auf, die Folie B1 die geringste. Ihre Leitfähigkeiten sind bei 900 °C um 16% bzw. um 311% höher als bei Zimmertemperatur.

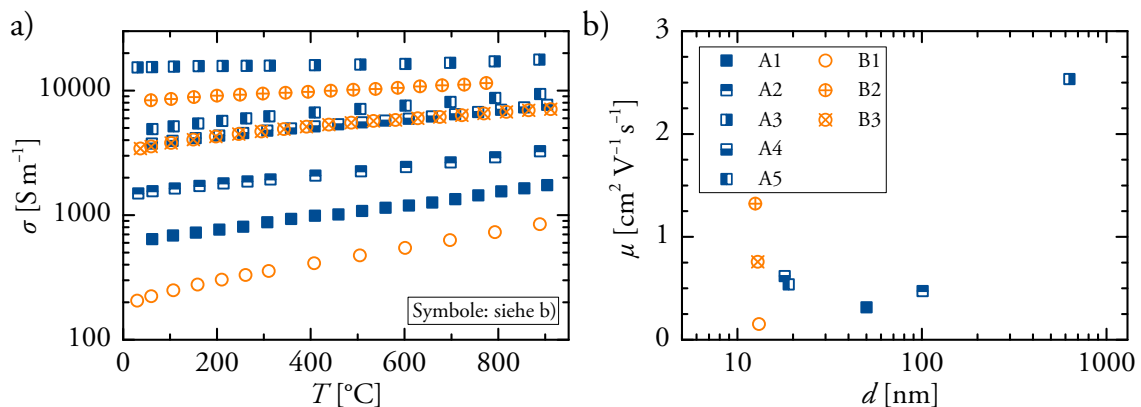


Abbildung 6.8:

- Die elektrischen Leitfähigkeiten der Folien in Abhängigkeit von der Temperatur.
- Die aus den elektrischen Leitfähigkeiten bei 200 °C berechneten Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Abbildung nach Abbildung 5 in [1] modifiziert.
© 2014 – Abdruck von Elsevier genehmigt.

Eine solche thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeiten steht nicht unmittelbar im Einklang mit den linear mit der Temperatur zunehmenden Seebeck-Koeffizienten. Eine lineare Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten wird häufig in metallisch leitfähigen Halbleitern beobachtet, deren elektrische Leitfähigkeit gewöhnlich mit der Temperatur abnimmt. In Abschnitt 2.6.2 ist jedoch dargelegt, dass auch weitere Beiträge die Ladungsträger streuen können, ohne die lineare Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten zu ändern. Die Auswirkungen solcher Streubeiträge auf die elektrische Leitfähigkeit können sich demnach von den Auswirkungen auf den Seebeck-Koeffizienten deutlich unterscheiden. Beispielsweise beobachten Nam *et al.* [27] eine starke thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeit in Zinkoxid, während der Betrag des Seebeck-Koeffizienten linear mit der Temperatur zunimmt. Mittels Hall-Messungen weisen sie eine konstante Ladungsträgerdichte und eine starke Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit nach. Auch Schierning *et al.* [3] finden in einigen hochdotierten, nanokristallinen Siliziumproben linear mit der Temperatur zunehmende Beträge der Seebeck-Koeffizienten, ohne dass die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten aller Folien im gesamten betrachteten Temperaturbereich ergeben sich nach Gleichung 2.39, in welche die als temperaturunabhängig angenommenen Ladungsträgerdichten aus Abbildung 6.6b) eingesetzt werden. Da die Folien weder isolierende Fremdphasen noch Poren enthalten (siehe Abschnitt 6.1), wird das gesamte Volumen als homogen leitfähig angenommen. Dabei werden lokale Inhomogenitäten vernachlässigt, die insbesondere durch Volumenanteile sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs (siehe Abschnitt 6.1.2) verursacht sein könnten.

Abbildung 6.8b) zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei 200 °C. Mit Werten in der Größenordnung um $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen die Beweglichkeiten um drei Größenordnungen niedriger als die Beweglichkeit in einkristallinem Diamant und sind mit der Beweglichkeit in UNCD vergleichbar (siehe Abschnitt 3.7). Die höchste Beweglichkeit wird bei der Folie A3 beobachtet, welche den größten mittleren Korndurchmesser aufweist. Bei den Folien mit kleineren Körnern sind keine eindeutigen Trends auszumachen. Es fällt auf, dass auch Folien mit sehr ähnlicher Korngröße deutlich unterschiedliche Beweglichkeiten aufweisen können. Zur Analyse der Unterschiede in den Beweglichkeiten hilft das Studium der Temperaturabhängigkeiten, welches einen tieferen Einblick in die Streumechanismen gewährt. Dazu wird die in Form der Gleichung 2.12 ausgedrückte matthiessensche Regel verwendet. In dieser Gleichung sind zum einen die temperaturabhängig berechneten Beweglichkeiten bekannt. Zum anderen kann der temperaturabhängige Beitrag aus der Streuung der Ladungsträger an Phononen einer Studie der Löcherbeweglichkeit in einem natürlichen, wenig verunreinigten

p -Typ-Einkristall [176] entnommen werden. Gleichung 2.12 wird zu Gleichung 6.1 umgeformt, sodass die bekannten Größen auf der linken Seite stehen. Auf der rechten Seite wird μ_{gKG} durch Gleichung 2.46 ersetzt.

$$\left(\frac{1}{\mu(T)} - \frac{1}{\mu_{\text{Phononen}}(T)} \right)^{-1} = \left(\underbrace{\frac{k_B n}{\beta A^* d T} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right)}_{\mu_{\text{gKG}}^{-1}} + \frac{1}{\mu_{\text{const}}} \right)^{-1} \quad (6.1)$$

Für die Gültigkeit der matthiessenschen Regel in Form von Gleichung 6.1 ist wichtig, dass sich die Beschreibung des Streubeitrags an geladenen Korngrenzen – wie die Beschreibungen der anderen Streubeiträge auch – auf das gesamte Volumen bezieht, und nicht etwa auf den Volumenanteil der Korngrenzen. Die räumliche Häufigkeit der Korngrenzen geht direkt in Form des Korndurchmessers in Gleichung 6.1 ein [268, 61] und gewichtet dadurch inhärent den Streubeitrag an geladenen Korngrenzen. Eine Gewichtung der Beiträge nach den räumlichen Ausdehnungen von Körnern und Korngrenzen, wie sie von Bruneaux *et al.* [65] durchgeführt wird, erscheint vor diesem Hintergrund redundant.

Abbildung 6.9a) zeigt die aus der linken Seite von Gleichung 6.1 gewonnenen Werte als Datenpunkte. Dabei ist der Streubeitrag an Phononen meist vernachlässigbar. Nur bei Folien mit vergleichsweise hoher Beweglichkeit ist bei hohen Temperaturen ein kleiner Unterschied zwischen $\mu(T)$ und der linken Seite der Gleichung zu erkennen. Die rechte Seite der Gleichung wird an die Daten angepasst. Sie ist die reziproke Summe aus dem Streubeitrag an geladenen Korngrenzen und dem konstanten Streubeitrag. Zur Anpassung werden alle freien Parameter auf nicht negative Werte beschränkt ($d_{\text{eff}}, \Delta E_A, \mu_{\text{const}} \geq 0$). Bei allen Folien stellt sich heraus, dass die Anpassung am besten mit $\Delta E_A \approx 0$ gelingt. Damit liegt die Aktivierungsenergie im betrachteten Temperaturbereich weit unterhalb von $k_B T$. Ihre genaue Ermittlung ist in diesem Temperaturbereich nicht möglich. Um den Fehler bei der Anpassung der weiteren freien Parameter zu minimieren, wird ΔE_A deshalb auf null fixiert. Eine konsistente Anpassung der aus den Messwerten berechneten Daten ist nur im Temperaturbereich mit $T \leq 500^\circ\text{C}$ möglich. Wie in Abbildung 6.9a) gezeigt, weichen die aus den Messwerten berechneten Daten (linke Seite von Gleichung 6.1) oberhalb von 500°C zunehmend von den Anpassungen mittels der rechten Seite der Gleichung ab. Diese Abweichungen werden am Ende dieses Abschnitts (ab S. 121 unten) diskutiert.

Zunächst können aus den Anpassungen unterhalb von 500°C die Reduktionsfaktoren berechnet werden, welche die Streuung der Ladungsträger an geladenen Korngrenzen beschreiben. Mit $\Delta E_A = 0$ wird der erste Summand der reziproken Summe auf der rechten Seite von

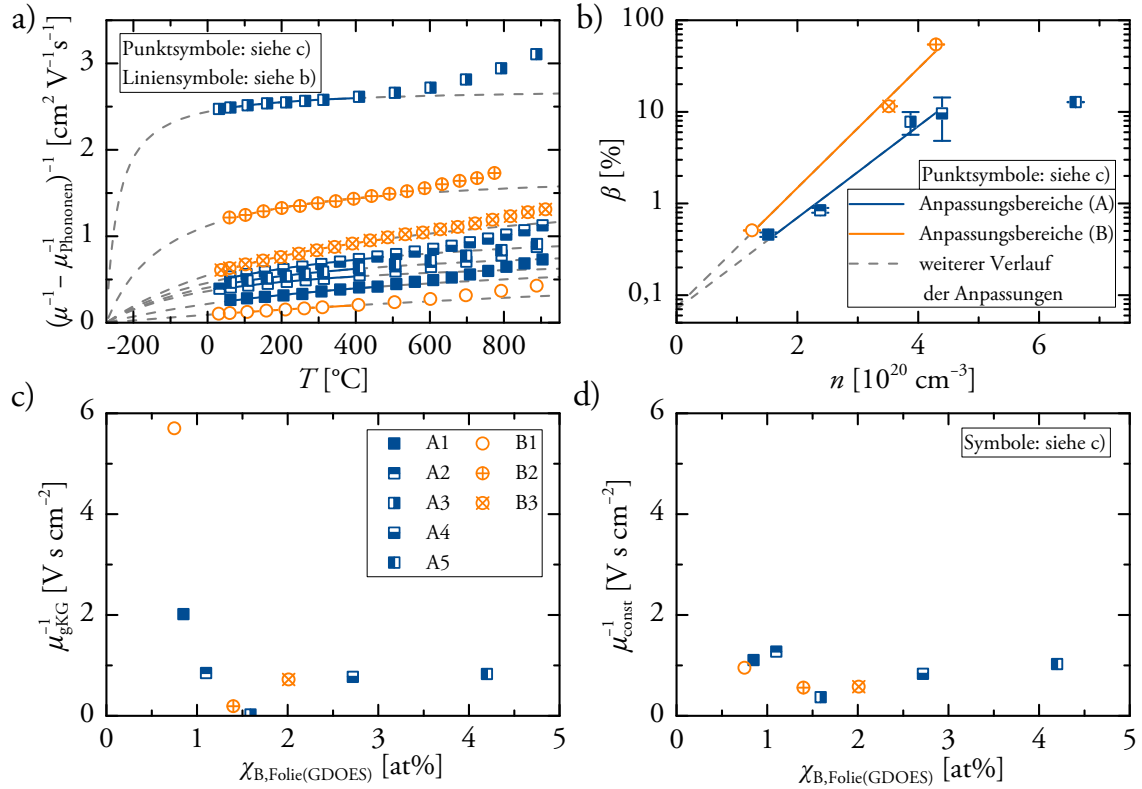


Abbildung 6.9:

- Nach Abzug des phononischen Beitrags verbleibende Beiträge zur Streuung der Ladungsträger und ihre Anpassungen in reziproker Darstellung (siehe Gleichung 6.1).
- Die aus den Anpassungen in a) ermittelten Reduktionsfaktoren in Abhängigkeit von den Ladungsträgerdichten (Fehlerbalken: Standardfehler der Anpassungen in a); Geraden: exponentielle Anpassungen der Reduktionsfaktoren).
- Die Beiträge der Streuung an geladenen Korngrenzen bei 200 °C und
- die konstanten Streubeiträge in Abhängigkeit von den Boranteilen in den Folien laut GDOES. Die Fehlerbalken sind in den Abbildungsteilen c) und d) nicht dargestellt, da sie die Ausdehnungen der Datenpunkte unterschreiten.

Gleichung 6.1 (μ_{gKG}) linear von der Temperatur abhängig. Seine Steigung ist proportional zum Reduktionsfaktor.

$$\beta = \frac{\partial \mu_{\text{gKG}}}{\partial T} \frac{k_B n}{A^* d} \quad (6.2)$$

Nach Einsetzen der Steigungen aus den Anpassungen sowie der bekannten Ladungsträgerdichten und Korndurchmesser ergeben sich die Reduktionsfaktoren. Diese sind in Abbildung 6.9b) in logarithmischer Darstellung in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte gezeigt. Sowohl in den in Anlage A als auch in den in Anlage B abgeschiedenen Folien werden exponentielle Abhängigkeiten der Reduktionsfaktoren von der Ladungsträgerdichte beobachtet.

Nur die Folie A5, welche die höchste Ladungsträgerdichte aufweist, weicht von diesem empirisch gefundenen Zusammenhang ab. Auf Grund der hohen Dotierung liegt das Fermi-Niveau wenige hundert Millielektronenvolt unterhalb der Valenzbandkante, wobei der Betrag der Differenz mit zunehmender Ladungsträgerdichte zunimmt ($\Delta E_F \approx -110$ meV bis -350 meV laut Gleichung 2.21). Gleichzeitig nehmen die Höhe und die Weite der vermuteten Energiebarrieren mit zunehmender Ladungsträgerdichte ab [119]. Somit werden die Ladungsträger abnehmend an den Korngrenzen gestreut, sodass der Reduktionsfaktor von 0,5% auf 54% zunimmt. Selbst wenn die Korngrenzen ideal rau wären und keine quantenmechanischen Effekte aufträten ($\beta = 100\%$), wäre die Streuung an geladenen Korngrenzen nicht vernachlässigbar.

Mit Hilfe der bekannten Reduktionsfaktoren, Korngrößen und Ladungsträgerdichten werden die Beiträge der Ladungsträgerstreuung an geladenen Korngrenzen als Kehrwert von Gleichung 2.46 (μ_{gKG}^{-1}) beispielhaft für $T = 200$ °C berechnet (Annahme: $\Delta E_A = 0$). Diese sind in Abbildung 6.9c) dargestellt. Sie korrelieren eindeutig mit den vermuteten chemischen Zusammensetzungen der Korngrenzen (siehe Abschnitte 6.1.2 und 6.3.1). Bei geringen bis mittleren Boranteilen (Folien A1, A2, A3 sowie B1 und B2) ist ein abnehmender *trans*-Polyethin-Anteil in den Korngrenzen zu beobachten (siehe Diskussion zu Abbildung 6.3). In den Folien A2, A3 und B2, welche mittlere Boranteile aufweisen, werden erhöhte Diamantanteile vermutet (siehe vergleichende Betrachtung der Abbildungen 6.4a) und 6.6c) in Abschnitt 6.3.1). In allen Folien mit $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 0,7 - 1,6$ at% nimmt der Streubeitrag an geladenen Korngrenzen mit zunehmendem Boranteil monoton ab (siehe Abbildung 6.9c)). Daher wird vermutet, dass der Volumenanteil der hauptsächlich aus *trans*-Polyethin bestehenden Korngrenzen mit zunehmendem Boranteil ebenfalls monoton abnimmt. Dabei trägt der vergleichsweise große mittlere Korndurchmesser in der Folie A3 dazu bei, dass der Streubeitrag in dieser Folie nur $\mu_{\text{gKG}}^{-1} = 0,02$ V s cm⁻² beträgt. In den Folien A4, A5 und B3, die einen vergleichsweise hohen Boranteil aufweisen ($\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 2,0 - 4,2$ at%), werden höhere Streubeiträge an geladenen Korngrenzen als in der Folie A3 beobachtet. Diese sind einander sehr ähnlich und nehmen mit zunehmendem Boranteil nur leicht zu. Die zur Abscheidung dieser Folien verwendeten Parameter führen vermutlich zu einer Verringerung des Diamantanteils. Aus den Raman-Spektren wird geschlossen, dass der Kohlenstoff in den Korngrenzen bei hohen Boranteilen weniger in Form von *trans*-Polyethin gebunden ist, sondern eher in graphitischen Strukturen vorliegt (siehe Diskussion zu Abbildung 6.3).

Bei der Betrachtung aller Datenpunkte in Abbildung 6.9c) fällt auf, dass die Folien aus beiden Anlagen trotz deutlich variierender Korngrößen und Ladungsträgerdichten konsistent die vermuteten Zusammenhänge zwischen dem Stoffmengenanteil an Bor und dem Volumenanteil an Diamant abbilden. In den Folien A1, A2 und A3 nimmt die Korngröße mit

zunehmendem Boranteil erheblich zu, sodass eine Abnahme des Volumenanteils der Korngrenzen angenommen wird. Die Folie B2 weist hingegen eine sehr geringe Korngröße auf, welche aber dennoch nicht zu einem erhöhten Streubeitrag an geladenen Korngrenzen führt. Ihr Diamantanteil ist möglicherweise dem Diamantanteil in der Folie A3 sehr ähnlich.

Zuletzt werden aus den Anpassungen der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeiten (Abbildung 6.9a)) die konstanten Streubeiträge in den Folien ermittelt. Diese sind in Abbildung 6.9d) dargestellt. Sie variieren deutlich weniger als die Streubeiträge an geladenen Korngrenzen. Die konstanten Beiträge sind jeweils in mehrere Beiträge zu unterteilen (siehe Gleichung 2.11: Streuung an neutralen Kristalldefekten, an geladenen Punktdefekten und an neutralen Korngrenzen). Welche Materialeigenschaft bei welcher Folie den konstanten Streubeitrag am meisten beeinflusst, lässt sich nicht auf einfache Weise aufklären. Bemerkenswert ist, dass der konstante Streubeitrag in Folie A3 von $\mu_{\text{const}}^{-1} \approx 0,37 \text{ V s cm}^{-2}$ dafür verantwortlich ist, dass selbst diese Folie mit vergleichsweise großen Körnern keine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist. Der konstante Streubeitrag macht in dieser Folie bei 200 °C einen Anteil von $\mu_{\text{const}}^{-1} / (\mu_{\text{Phononen}}^{-1} + \mu_{\text{gKG}}^{-1} + \mu_{\text{const}}^{-1}) = 94\%$ aus. Neben der Streuung an Dotierstoffatomen wird hierfür im Wesentlichen die Streuung an neutralen Flächendefekten innerhalb der Körner [65, 138] verantwortlich gemacht, welche mittels XRD gefunden werden (siehe Abschnitt 6.1.1). In der Folie B1 hingegen dominiert die Streuung an geladenen Korngrenzen mit einem Anteil von $\mu_{\text{gKG}}^{-1} / (\mu_{\text{Phononen}}^{-1} + \mu_{\text{gKG}}^{-1} + \mu_{\text{const}}^{-1}) = 86\%$, weil in dieser Folie sowohl die Ladungsträgerdichte als auch der mittlere Korndurchmesser vergleichsweise gering sind.

Oberhalb von 500 °C unterschätzen die Anpassungen zunehmend die aus den Messwerten berechneten Daten (siehe Abbildung 6.9a)). Da die Anpassungen der Streubeiträge Obergrenzen darstellen, kann dieses Verhalten nicht durch die Annahme zusätzlicher Streubeiträge erklärt werden. Stattdessen wird vermutet, dass die matthiessensche Regel verletzt wird, welche Streubeiträge nach dem Prinzip einer Reihenschaltung von Widerständen berücksichtigt, aber keine parallelen leitfähigen Pfade erlaubt. Solche Pfade könnten in nanokristallinem Diamant in Form von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff vorhanden sein, da dieser entlang der Korngrenzen lokalisiert ist. Ein nicht vernachlässigbarer Beitrag des Volumenanteils der Korngrenzen zur Leitfähigkeit wird auch in der Literatur diskutiert (siehe [22, 174] und Abschnitt 3.7). Sofern die Vermutung zutrifft, scheint ein solcher Beitrag unterhalb von 500 °C vernachlässigbar (siehe Abbildung 6.9a)). Bei hohen Temperaturen ist er stark thermisch aktiviert. Ein quantitativer Vergleich der additiven Parallelbeiträge²¹ mit den Beweglichkeiten

²¹ Jeweils berechnet als Differenz der aus den Messdaten berechneten Beweglichkeit und dem Kehrwert der Summe der Streubeiträge: $\mu_{\text{parallel}} = \mu - 1 / (\mu_{\text{Phononen}}^{-1} + \mu_{\text{gKG}}^{-1} + \mu_{\text{const}}^{-1})$. Relativer Beitrag: $\mu_{\text{parallel}} / \mu$.

bei 900 °C ergibt, dass die Beiträge in den Folien mit dem vermutlich höchsten Diamantanteil (A3 und B2)²² nur 8% bzw. 11% ausmachen. In den Folien, deren Korngrenzen vermutlich vergleichsweise viel Polyethin enthalten (A1, A2, B1), sind die Parallelbeiträge bei 900 °C sehr viel höher (27%, 29% bzw. 29%). Erhöhte Graphitanteile in den Korngrenzen (Folien A4 und A5) könnten für mittlere Parallelbeiträge von 19% bzw. 18% verantwortlich sein. Die Folie B3 weist einen Parallelbeitrag von nur 8% auf, der auf eine schlechte Vernetzung ihrer graphitischen Korngrenzen hinweisen könnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vermutungen zu den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Korngrenzen mit Hilfe der Analyse der Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeiten gefestigt werden. Enthalten die Korngrenzen viel *trans*-Polyethin, streuen die Ladungsträger vermehrt. Um eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, ist ein hoher Diamantanteil anzustreben. Dies führt sowohl zu einer erhöhten Dotiereffizienz, als auch zu einer vergleichsweise hohen Ladungsträgerbeweglichkeit.

6.3.3 Leistungsfaktor und Jonker-Analyse

In Abbildung 6.10a) werden die Leistungsfaktoren der Folien in Abhängigkeit von der Ladungsträgerbeweglichkeit verglichen. Wie für Zinkoxidproben mit untereinander vergleichbarer Rohdichte empirisch gefunden [28], wird auch für Diamant ein weitgehend linearer Zusammenhang beobachtet. Der entgegengesetzte Einfluss der variierenden Ladungsträgerdichte auf den Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit scheint sich bezüglich des Leistungsfaktors weitgehend aufzuheben, sodass die Leistungsfaktoren der gezeigten Folien hauptsächlich von ihren Ladungsträgerbeweglichkeiten abhängen.

Abbildung 6.10b) zeigt die Darstellung des Zusammenhangs der Seebeck-Koeffizienten mit den natürlichen Logarithmen der elektrischen Leitfähigkeiten nach Jonker bei 900 °C. Die Datenpunkte aller Folien weichen nicht allzu sehr von ihrer linearen Regression mit einem Abszissenabschnitt von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 10,5$ ab, da die relativen Unterschiede in den Beweglichkeiten bei 900 °C geringer sind als bei 200 °C, und da die verbleibenden Unterschiede in der logarithmischen Darstellung klein erscheinen. Tatsächlich finden sich die Datenpunkte der Folien mit geringeren Beweglichkeiten (A1, A2, B1) unterhalb der angepassten Gerade, während die Folien mit höheren Beweglichkeiten (A3, B2) im Vergleich mit der angepassten Gerade erhöhte elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.

In der Folie A3 führt eine Ladungsträgerbeweglichkeit von nur $\mu = 2,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 900 °C zu einem Leistungsfaktor von $\alpha^2 \sigma = 0,38 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Dieser ist weniger als eine Größen-

²² Die Beweglichkeit der Folie B2 bei 900 °C wird aus den Werten bei geringeren Temperaturen extrapoliert.

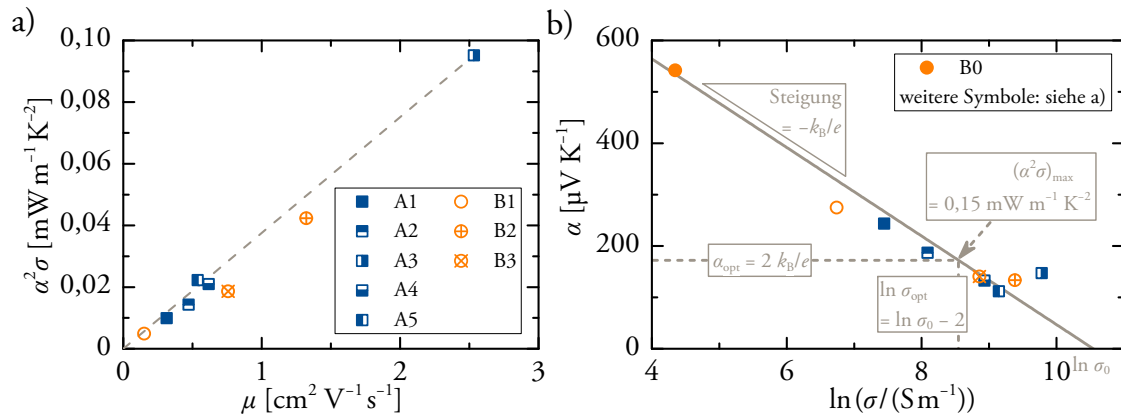


Abbildung 6.10:

- Leistungs-faktoren in Abhängigkeit von den Ladungsträgerbeweglichkeiten bei 200 °C. Die Gerade zur Führung der Augen verbindet den Ursprung mit dem Datenpunkt der Folie A3.
- Darstellung des Zusammenhangs zwischen Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten nach Jonker bei 900 °C. Der Datenpunkt der Folie B2 ist aus den Daten bei niedrigeren Temperaturen extrapoliert. Die Gerade mit vorgegebener Steigung ist das Ergebnis der linearen Regression aller gezeigten Datenpunkte.

Abbildungsteil b) nach Abbildung 6 in [1] modifiziert und ergänzt.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

ordnung niedriger als Leistungs-faktoren von aktuellen thermoelektrischen Wandlervaterialien, die bei hohen Temperaturen Anwendung finden [18]. Wird der gemeinsame Abszissenabschnitt aller Folien ($\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 10,5$) vorausgesetzt und die Ladungsträgerdichte optimiert, ist rechnerisch ein maximaler Leistungs-faktor von $(\alpha^2 \sigma)_{\text{max}} = 0,15 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ bei 900 °C erreichbar.

Eine Jonker-Analyse der von Löffs *et al.* [167] berechneten und gemessenen Werte ergibt einen Abszissenabschnitt von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 15,1$ für einkristallinen CVD-Diamant bei Zimmertemperatur. Bei optimaler Ladungsträgerdichte beträgt der berechnete maximale Leistungs-faktor dann $(\alpha^2 \sigma)_{\text{max}} = 14 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$. Dieser sehr hohe Wert verdeutlicht das grundsätzliche Potential von Diamant als thermoelektrisches Wandlervaterial, das schon vor langem von Revin [33] erkannt worden ist. Für den potenziell sehr hohen Leistungs-faktor ist die extrem hohe Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall verantwortlich (siehe Abschnitt 3.7), welche mit einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Folien weisen deutlich niedrigere Beweglichkeiten und Leistungs-faktoren auf, da sie nanokristallin sind.

Bemerkenswert ist, dass auch die nicht absichtlich dotierte, nanokristalline Folie B0 dem linearen Zusammenhang im Jonker-Diagramm folgt. Auf Grund ihrer geringen Ladungsträgerdichte weist sie einen hohen positiven Seebeck-Koeffizienten und eine niedrige elektrische

Leitfähigkeit auf. Mögliche Quellen unabsichtlicher p -Dotierung während der CVD sind die geringfügige Bordotierung des Siliziumsubstrats und Einrichtungen in der Beschichtungskammer (insbesondere Filamenthalter aus Kupfer und Aluminiumspiegel). Die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der Folie B0 (siehe ergänzende Daten zu [1]) weist darauf hin, dass ihre Ladungsträger nicht entartet sind. Damit entspricht sie den von Jonker [79] getroffenen Voraussetzungen besser als die absichtlich dotierten Folien. Dass dennoch allen Folien ein gemeinsames $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1}))$ zugeordnet werden kann, spricht für die Anwendbarkeit der Analyse in diesem Fall eines nanokristallinen Halbleiters bei hohen Temperaturen.

Empirisch wird also gefunden, dass zwar die linearen Temperaturabhängigkeiten der Seebeck-Koeffizienten der dotierten Folien auf eine Entartung der Ladungsträger hinweisen, dass dies aber nicht kategorisch eine Analyse nach Jonker ausschließt, welche ursprünglich für nicht entartete Halbleiter entwickelt worden ist. Diese Beobachtung entspricht den Beobachtungen in anderen Studien, in denen ebenfalls hochdotierte Halbleiter untersucht wurden (siehe Abschnitt 2.3).

Die höchsten Leistungsfaktoren weisen die Folien A3 und B2 auf, da sie die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten besitzen, was auf ihren vermutlich erhöhten Diamantanteil zurückzuführen ist. Im Jonker-Diagramm zeichnen sich diese beiden Folien durch eine leichte Abweichung von der gemeinsamen Gerade aller Folien zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten aus.

6.3.4 Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten der Diamantfolien werden die DSC-Signale von zwei Folien ausgewertet, die in Beschichtungsanlage A abgeschieden worden sind. Da sie weder Bestandteil der bisher gezeigten Reihen sind, noch weiter charakterisiert werden, werden ihre internen Bezeichnungen übernommen. Sowohl das in Abbildung 6.5b) gezeigte DSC-Signal eines Stücks der Folie „K305 – 307r,v” ($m = 23 \text{ mg}$, $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 1,7 \text{ at\%}$) als auch das DSC-Signal der Folie „K201 – 205” ($m = 41 \text{ mg}$, $\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} = 0,3 \text{ at\%}$) werden mittels Gleichung 5.23 mit dem DSC-Signal einer Referenzprobe (Saphir, $m = 43 \text{ mg}$) verglichen, um ihre spezifischen Wärmekapazitäten zu ermitteln. In Abbildung 6.11 sind die Wärmekapazitäten als Ergebnis dieser Vergleiche beim ersten Abkühlen (Kühlrate 35 K min^{-1}) und beim zweiten Aufheizen (Heizrate 15 K min^{-1}) dargestellt. Die aus dem Abkühlvorgang ermittelten Wärmekapazitäten stimmen im Temperaturbereich von $200 - 500 \text{ °C}$ sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Auch bei höheren Temperaturen weisen die Kurven eine mit der Literatur vergleichbare Temperaturabhängigkeit auf. Bei dem steilen Anstieg der Kurven bei etwa 830 °C handelt es sich um

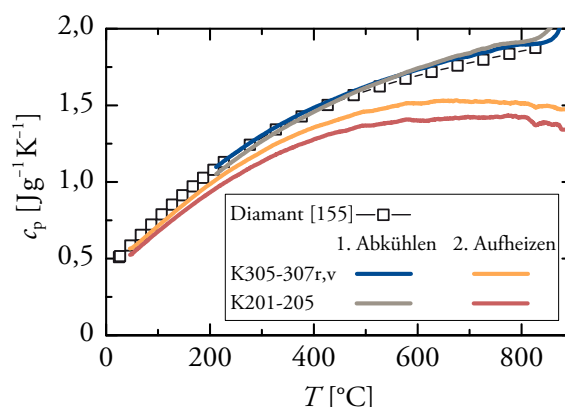


Abbildung 6.11:

Spezifische Wärmekapazitäten der Folien „K305-307r,v“ und „K201-205“ nach Vergleich der DSC-Signale mit dem Signal eines Referenzmaterials.

ein rechnerisches Artefakt, das in einem Nulldurchgang des DSC-Signals der Referenzprobe begründet ist. Der Aufheizvorgang ergibt nur bei geringen Temperaturen mit der Literatur vergleichbare spezifische Wärmekapazitäten. Zu höheren Temperaturen sind die Werte systematisch deutlich zu niedrig und die Differenz zum Literaturwert nimmt zu. Warum die Bestimmung der Wärmekapazität aus dem Abkühlvorgang mit der Literatur vergleichbarere Werte ergibt, obwohl die verwendete Abkühlrate die empfohlene Rate zur Bestimmung der Wärmekapazität weit überschreitet, ist nicht abschließend geklärt.

Die höhere Einwaage der Folie „K201 – 205“ führt dazu, dass ihre thermische Masse der thermischen Masse der Referenzprobe ähnlicher ist. In der Folge sind die DSC-Signale der Folie und der Referenzprobe ähnlicher (nicht gezeigt). Die Abweichung der aus dem Vergleich ermittelten Wärmekapazität zum Literaturwert ist dennoch größer als bei der Folie „K305 – 307r,v“. Möglicherweise führt die höhere Masse der gemörserten Folie zu einer übermäßigen Erhöhung der Zeitkonstante des Systems im Vergleich zur Zeitkonstante des Systems mit der Referenzprobe, sodass die zum jeweiligen DSC-Signal gehörige Temperatur überschätzt wird.

Auf Grund der nicht vernachlässigbaren Messabweichungen kann keine Aussage dazu getroffen werden, inwiefern sich Unterschiede in den Folieneigenschaften auf die Wärmekapazitäten auswirken. Da für die beiden untersuchten Folien mit unterschiedlichen Boranteilen aus dem Abkühlvorgang sehr ähnliche und mit dem Literaturwert gut übereinstimmende Wärmekapazitäten ermittelt werden, wird davon ausgegangen, dass auch alle anderen dotierten Folien keine wesentlich unterschiedlichen Wärmekapazitäten aufweisen. Bezüglich der unterschiedlichen Dotierung ist dies zu erwarten, da sich die molaren Massen von Bor und Kohlenstoff nur wenig unterscheiden (Regel von Dulong und Petit, siehe Abschnitt 2.6.4). Die Beobachtungen werden des Weiteren als Anzeichen dafür gewertet, dass die Folien keine

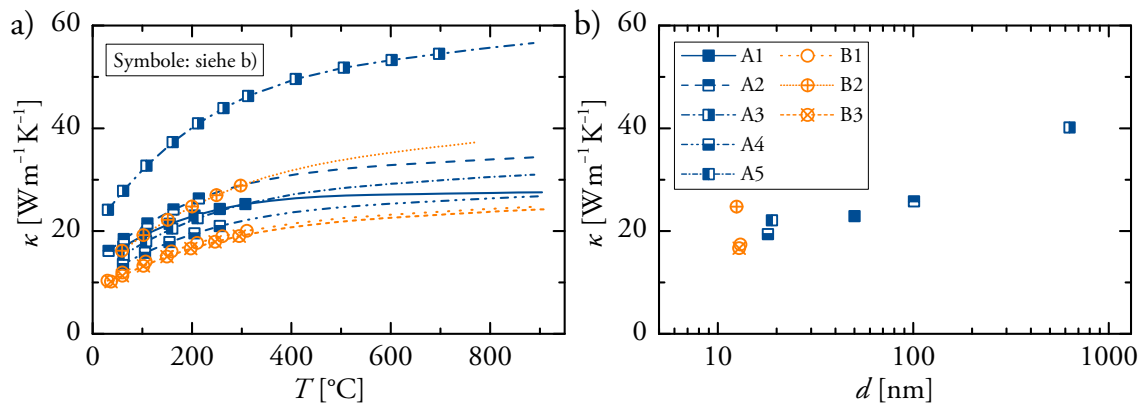


Abbildung 6.12:

- Die Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelten Linien extrapolieren die bei niedrigeren Temperaturen gemessenen Werte.
- Die Wärmeleitfähigkeiten bei 200 °C in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser.

Abbildung nach Abbildungen 7(a) und 7(b) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von *Elsevier* genehmigt.

wesentlichen Massenanteile an leichten Verunreinigungen enthalten, die zu einer erheblichen Überschätzung der Wärmekapazitäten führen würden (siehe Abschnitt 2.6.4). Auf Grundlage dieser Erkenntnisse werden die Literaturwerte von Victor [155] verwendet, um die Wärmeleitfähigkeiten aller dotierten Folien mittels Gleichung 5.12 zu berechnen.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten der Folien werden außer den spezifischen Wärmekapazitäten die Rohdichten und die Temperaturleitfähigkeiten benötigt. Laut Abschnitt 6.1.3 beträgt der Mittelwert der Rohdichten $\rho = 3,20 \text{ g cm}^{-3}$. Dieser wird für alle Folien zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten angenommen. Die Temperaturleitfähigkeiten werden in derselben Richtung wie die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen. Wie in Abschnitt 5.6.3 am Beispiel der Folien A2 und A3 erläutert (siehe Abbildung 5.12b)), werden die Temperaturleitfähigkeiten aus dem Bereich von Zimmertemperatur bis 200 °C oder 300 °C mittels eines reziproken Zusammenhangs mit der Temperatur extrapoliert, um die Wärmeleitfähigkeiten aller Folien zwischen Zimmertemperatur und 900 °C zu berechnen.

Die Wärmeleitfähigkeiten sind in Abbildung 6.12a) dargestellt. Bei Zimmertemperatur betragen sie um $\kappa = 10 - 24 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ und sind damit um etwa zwei Größenordnungen geringer als im Einkristall [158 (S. 12-80)]. Mit zunehmender Temperatur nehmen sie zu und erreichen bei 900 °C Werte von $\kappa = 24 - 57 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Im Einkristall ist die Wärmeleitfähigkeit bei dieser Temperatur nur wenig höher ($\kappa \approx 80 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, [269 (S. 297)]). Die temperaturabhängige Zunahme ist darin begründet, dass die Wärmekapazität auf Grund der hohen

Debye-Temperatur von Diamant (siehe Abschnitt 3.5) deutlich zunimmt, während die Temperaturleitfähigkeit in den nanokristallinen Folien nur wenig abnimmt. Der maximale Wert der Wärmeleitfähigkeit von Diamant verschiebt sich laut Literatur mit abnehmender Korngröße zu höheren Temperaturen [270, 271, 269 (S. 303)]. Bei noch kleineren Körnern, wie in den in Abbildung 6.12a) gezeigten Folien, verschiebt sich das Maximum sogar zu Temperaturen oberhalb von 900 °C.

Bei der Betrachtung der Extrapolationen der Wärmeleitfähigkeiten der Folien A1 und B2 zu hohen Temperaturen fällt auf, dass deren Temperaturabhängigkeiten nicht gut mit den Temperaturabhängigkeiten der Extrapolationen aller anderen Folien übereinstimmen. Die Extrapolationen führen bei diesen beiden Folien vermutlich zu einer Unter- bzw. Überschätzung der Wärmeleitfähigkeiten bei 900 °C von einigen $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Bei der Berechnung der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl pflanzt sich dieser Fehler in Form einer Über- bzw. Unterschätzung um 15% – 20% fort.

In Abbildung 6.12b) sind die Wärmeleitfähigkeiten bei 200 °C in Abhängigkeit von den mittleren Korndurchmessern gezeigt. Allgemein wird eine zunehmende Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Korngröße beobachtet. Im Vergleich von Abbildung 6.12b) mit der analogen Darstellung der Ladungsträgerbeweglichkeiten in Abbildung 6.8b) fällt auf, dass die Folien A1, A2 und B1 deutlich erhöhte Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Der vermutlich erhöhte Anteil an *trans*-Polyethin in ihren Korngrenzen beeinträchtigt den Transport von Ladungsträgern demnach deutlich mehr als den Transport von Phononen. Die Wärmeleitfähigkeiten der Folien A3 und B2 sind im qualitativen Vergleich mit den verbleibenden Folien nur leicht erhöht. Bei den Ladungsträgerbeweglichkeiten wird ein größerer Unterschied beobachtet. In beiden Fällen ist wahrscheinlich ihr vermutlich erhöhter Diamantanteil (siehe Abschnitte 6.1.2, 6.3.1 und 6.3.2) ursächlich.

Insgesamt ergibt sich, dass das Verhältnis des Leistungsfaktors, welcher ungefähr proportional zur Ladungsträgerbeweglichkeit ist (siehe Abschnitt 6.3.3), zur Wärmeleitfähigkeit in den Folien A3 und B2 vergleichsweise groß sein könnte. Dieses Verhältnis wird im folgenden Abschnitt quantifiziert.

6.3.5 Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

Die Bestimmung aller thermoelektrischen Transportkoeffizienten der Folien erfolgt senkrecht zu der Wachstumsrichtung, sodass mittels Gleichung 2.52 ihre dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahlen in dieser Richtung berechnet werden. Abbildung 6.13a) zeigt, dass die Gütezahlen mit zunehmender Temperatur deutlich zunehmen. Dies liegt an der Zunahme der Leistungsfaktoren, welche stärker ist als die Zunahme der Wärmeleitfähigkeiten. Maximal wird $zT \approx 0,008$ bei 900 °C erreicht. Damit sind die Gütezahlen im Vergleich mit

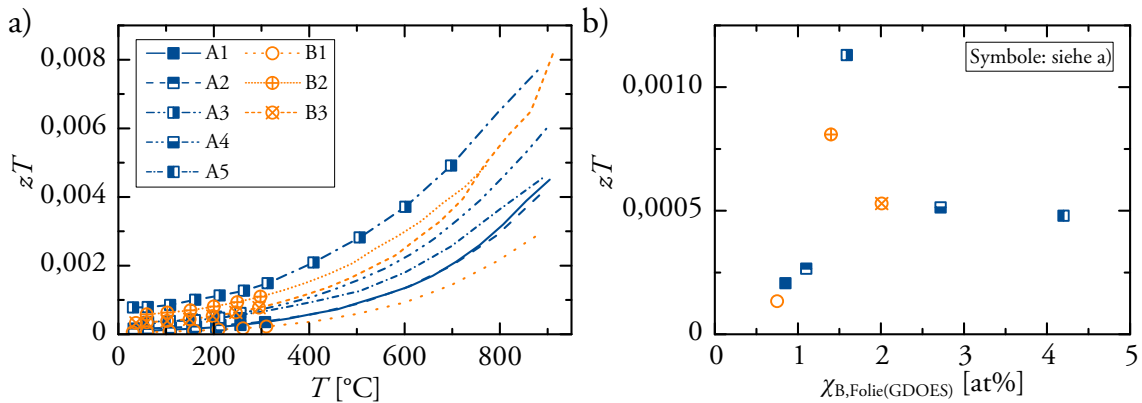


Abbildung 6.13:

- Dimensionslose thermoelektrische Gütezahlen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelten Linien sind das Ergebnis der Berechnung aus gemessenen Leistungsfaktoren und extrapolierten Wärmeleitfähigkeiten.
- Gütezahlen bei 200 °C in Abhängigkeit vom Boranteil in den Folien laut GDOES.

Abbildungsteil a) nach Abbildung 7(c) in [1] modifiziert.

© 2014 – Abdruck von Elsevier genehmigt.

denjenigen aktueller thermoelektrischer Wandlormaterialien äußerst gering. Zwar erreichen die Leistungsfaktoren vergleichbare Werte, aber die Wärmeleitfähigkeiten sind deutlich zu hoch.

Der in Abbildung 6.13b) dargestellte Vergleich der dimensionslosen Gütezahlen bei 200 °C zeigt ein weiteres Mal den Einfluss der Korngrenzen. Ihr Volumenanteil und ihre chemische Zusammensetzung wirken sich vor allem auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten aus, welche wiederum weitgehend proportional zu den Leistungsfaktoren sind. Die Wärmeleitfähigkeiten hingegen weisen ein recht hohes Grundniveau auf und sind eher vom mittleren Korndurchmesser abhängig als von der Zusammensetzung und der Weite der Korngrenzen. Bei Boranteilen von $\chi_{B,Folie(GDOES)} \approx 1$ at% wird ein erhöhter Anteil an *trans*-Polyethin in den Korngrenzen vermutet, sodass die Gütezahlen in diesen Folien am geringsten sind ($zT \approx 0,0002$). In den Folien, die vermutlich einen erhöhten Anteil graphitischen Kohlenstoffs in den Korngrenzen aufweisen ($\chi_{B,Folie(GDOES)} > 2$ at%), sind die Gütezahlen bei 200 °C etwas mehr als doppelt so hoch. Die beiden Folien A3 und B2, in denen vergleichsweise schmale Korngrenzen vermutet werden, weisen die höchsten Gütezahlen auf.

Eine erhebliche Optimierung der Abscheidungsparameter mit dem Ziel der Erhöhung des Diamantanteils bei gleichzeitig hoher Korngrenzendichte scheint möglich, wie ansatzweise anhand der nanokristallinen Folie B2 gezeigt. Günstig scheint eine solche Zusammensetzung der Atmosphäre während der Abscheidung zu sein, bei der ein Boranteil in der Folie von etwa

$\chi_{\text{B,Folie(GDOES)}} \approx 1,5 \text{ at\%}$ erreicht wird. Gelingt die Optimierung, sind verschiedene Anwendungen vorstellbar, bei denen vom thermoelektrischen Wandlmaterial bei hohen Temperaturen eine sehr hohe mechanische und chemische Stabilität verlangt wird. Beispielsweise könnte der CVD-Diamant als direkt abgeschiedene oder aufgeklebte Beschichtung [221] oder in Form eines eigenständigen thermoelektrischen Moduls eingesetzt werden. Ein solches Modul beinhaltet vom Substrat abgelöste, in Form geschnittene und verlötete Folienstücke [1]. Insbesondere der hohe Seebeck-Koeffizient könnte für sensorische Anwendungen [166] genutzt werden.

7 Ergebnisse und Diskussion: Zinkoxid

In diesem Kapitel werden zunächst Ergebnisse vorgestellt, die entlang der Prozesskette zur Herstellung verdichteter Zinkoxidproben gewonnen werden. Analysen des nanopartikulären Ausgangsmaterials und der verdichteten Proben geben grundlegend Aufschluss über wichtige Eigenschaften wie beispielsweise Mikrostruktur und Dichte. Diese Eigenschaften haben maßgeblichen Einfluss auf die Transporteigenschaften der verdichteten Proben.

Im Anschluss wird gezeigt, wie sich die verdichteten Proben unter erstmaliger thermischer Belastung verhalten. Die temperaturabhängige Untersuchung der thermoelektrischen Transportkoeffizienten bestätigt, dass manche Proben einer zusätzlichen Temperaturbehandlung bedürfen, damit die Messergebnisse reproduzierbar sind. Die reproduzierbaren Ergebnisse werden analysiert und vergleichend diskutiert.

Schließlich werden nachträgliche thermische Behandlungen untersucht, die die Probeneigenschaften optimieren oder den Aufwand zur Erlangung reproduzierbarer Messergebnisse reduzieren können.

7.1 Mikrostruktur der Nanopartikel

Nach ihrer Herstellung mittels CVS wird die Mikrostruktur der undotierten und der aluminiumdotierten Zinkoxidnanopartikel mittels RTEM und XRD untersucht. Abbildung 7.1 zeigt eine mittels RTEM gewonnene Aufnahme undotierter Partikel. Sie weisen einen geringen Agglomerationsgrad auf und erscheinen nahezu rund. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt ca. 15 nm.

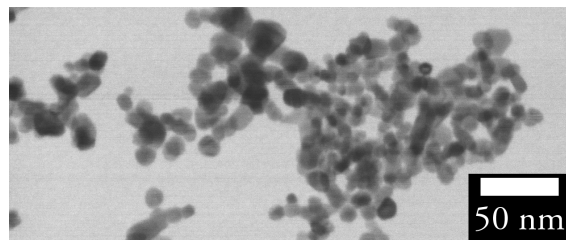


Abbildung 7.1:
RTEM-Aufnahme mittels CVS hergestellter, undotierter Zinkoxidnanopartikel.

In Abbildung 7.2a) sind die Röntgendiffraktogramme aller verwendeten Pulver mit nominellen Aluminiumanteilen von 0 – 8 at% dargestellt. Obwohl die thermodynamische Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Zinkoxid in allen dotierten Pulvern bei der Synthesetemperatur von 900 °C ($\chi_{\text{Al}} = 0,006$ at%, siehe Abschnitt 4.1) überschritten ist, erscheint in den Diffraktogrammen nur eine kristalline Phase, nämlich Zinkoxid in hexagonaler Wurtzit-Struktur. Aluminium, welches nicht substitutionelle Gitterplätze in der Zinkoxidphase besetzt, liegt in weniger geordneten, röntgenamorphen Strukturen vor, wo es von vier bis sechs Sauerstoffatomen koordiniert wird ([31], siehe Abschnitt 4.3). Die Spinellphase wird nicht beobachtet.

Die zunehmende Verbreiterung der Reflexe mit zunehmendem Anteil an Aluminium wird mittels Rietveld-Verfeinerung auf eine Verringerung der mittleren Korngröße von 13 nm auf 8 nm zurückgeführt, wie in Abbildung 7.2b) dargestellt. Da, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, ein zunehmender Aluminiumanteil in der Zinkoxidphase das Kornwachstum zunehmend behindert, ist die abnehmende Korngröße ein Indiz für den Einbau eines zunehmenden Aluminiumanteils in die Partikel. Zwischen den Partikeln mit 2 at% und 8 at% nominellem Aluminiumanteil ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der Korngröße. Hier wird deutlich, dass Aluminium in beiden Fällen in einem solch großen Überschuss enthalten ist, dass das Kornwachstum gleichermaßen eingeschränkt ist.

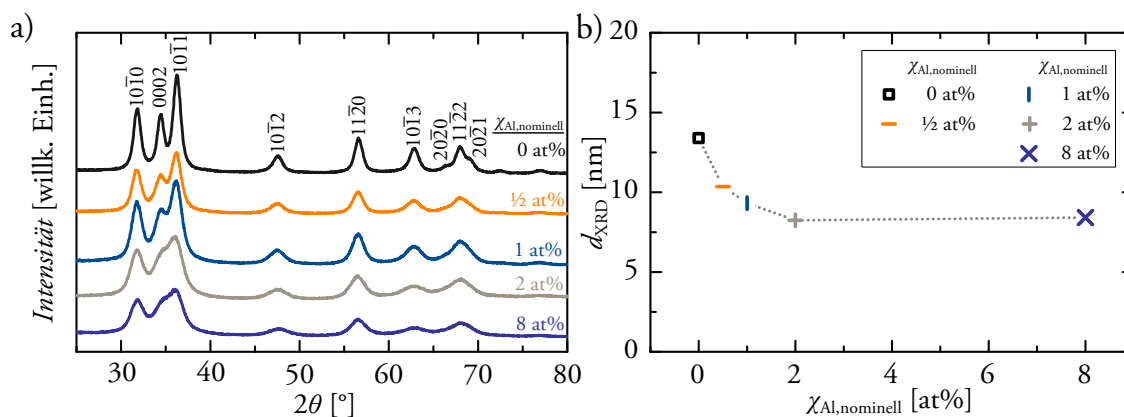


Abbildung 7.2:

- Röntgendiffraktogramme der mittels CVS hergestellten Nanopartikel mit unterschiedlichem Aluminiumanteil.
- Mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelte Korngrößen der Nanopartikel in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil.

Abbildung nach Abbildungen 1 und 2 in [2] modifiziert.

Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

7.2 Verdichtung des nanopartikulären Pulvers

Die während des CAPAD-Prozesses vom Pressstempel zurückgelegte Strecke Δy kann als Anhaltspunkt für den Verlauf der Verdichtung des Pulvers genommen werden. In Abbildung 7.3 sind diese Strecke und die entsprechenden Parameter Pressdruck sowie Temperatur am Beispiel der Verdichtung der Probe Z9-8 dargestellt. Im beispielhaft gezeigten Fall wird das Pulver nach Erreichen des maximalen Drucks noch für kurze Zeit weiter verdichtet. Presswerkzeug und Pulver werden zwar ab Erreichen des maximalen Drucks resistiv beheizt, aber da der Stempel sich zwischen ca. fünf bis zehn Minuten nach Prozessbeginn nicht wesentlich bewegt, wird angenommen, dass die Verdichtung unterhalb einer Temperatur von ca. 700 °C ausschließlich auf Grund der Presskraft erfolgt.

Die Erhöhung der Temperatur auf über 700 °C führt zu einer Bewegung des Pressstempels um weitere 0,3 mm, die entgegen der thermischen Ausdehnung von Probe und Stempeln erfolgt. Gegen Ende der Haltezeit von drei Minuten bei 900 °C kommt die Bewegung zum Erliegen und die Probe weist vermutlich nahezu die mit diesen Prozessparametern erreichbare Rohdichte auf.

Während der Abkühlung geht die thermische Ausdehnung von Stempeln und Probe zurück, sodass effektiv eine weitere Stempelbewegung beobachtet wird, ohne dass eine Dichtezunahme der Probe angenommen wird. Die Verringerung des Pressdrucks bewegt den Pressstempel schließlich leicht entgegen der Pressrichtung.

Auf Grund des Peltier-Effekts kann die mittlere Temperatur im verdichtenden Pulver während des CAPAD-Prozesses wenige zehn Kelvin geringer sein als die Temperatur, die durch das Pyrometer beobachtet und geregelt wird [5, 272 (S. 83)]. Daher wird vermutet, dass die

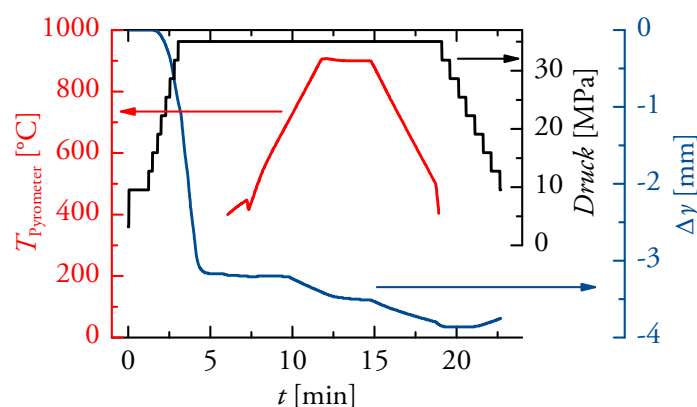


Abbildung 7.3:

Verdichtung von Zinkoxid mit nominell 8 at% Aluminiumanteil mittels CAPAD. Temperatur und Druck bewirken, dass der Pressstempel die Strecke Δy zurücklegt, die als Anhaltspunkt für die Verdichtung des nanopartikulären Pulvers dient.

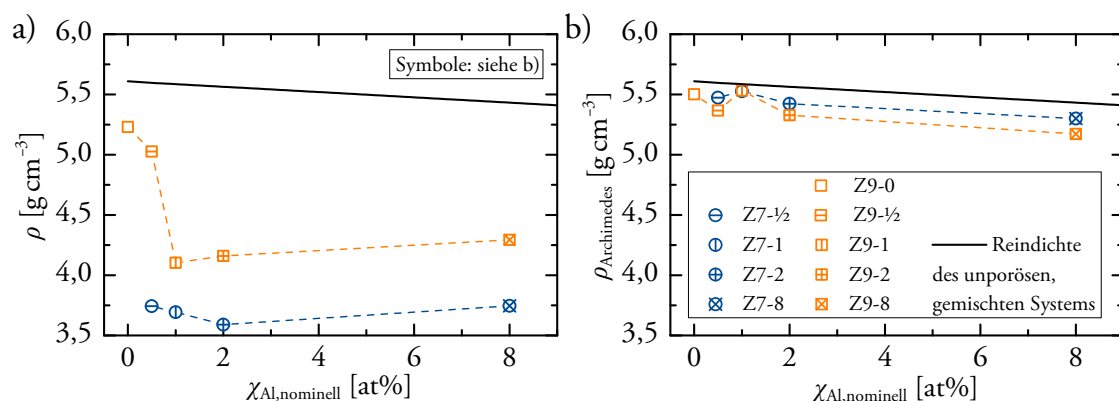


Abbildung 7.4:

- a) Rohdichten und
- b) Archimedes-Dichten der verdichteten nanokristallinen Zinkoxidproben.

thermisch aktivierte Verdichtung bereits bei einer niedrigeren Temperatur als 700 °C einsetzt. Diese Vermutung kann einen Teil zur Erklärung beitragen, warum auch in der Versuchsreihe, bei der die Haltetemperatur während der Verdichtung mittels CAPAD 700 °C beträgt, mechanisch stabile Festkörper hergestellt werden können.

Die Rohdichten aller Proben sind in Abbildung 7.4a) dargestellt. Alle bei 700 °C verdichteten Proben weisen Rohdichten unterhalb von 70% der jeweiligen Reindichte (siehe Abschnitt 4.4) auf. Es fällt auf, dass auch die bei 900 °C verdichteten Proben 80% der jeweiligen Reindichte nicht erreichen, sofern ihr nomineller Aluminiumanteil bei 1 at% oder höher liegt. Selbst bei der undotierten Probe Z9-0 beträgt die Rohdichte lediglich 93% der Reindichte.

Die Verringerung der Rohdichte der bei 900 °C verdichteten Proben mit zunehmendem Aluminiumanteil bis $\chi_{Al,nominell} \leq 1$ at% ist vermutlich auf die Verringerung der Sinterspannung durch die Fremdatome (siehe Abschnitt 4.2) zurückzuführen. Eine vergleichbare Beobachtung wird bei den bei 700 °C verdichteten Proben bis zu einem Aluminiumanteil von $\chi_{Al,nominell} \leq 2$ at% gemacht. Bei Aluminiumanteilen, die höher als 1 at% bzw. 2 at% sind, nimmt die Rohdichte leicht zu. Bei solch hohen Aluminiumanteilen ist wahrscheinlich eine zunehmende Präzipitation der Spinellphase für eine Einschränkung des Kornwachstums verantwortlich, was die Verdichtung entsprechender Proben erleichtert (siehe Abschnitt 4.2).

Die recht geringen Rohdichten aller Proben sind vermutlich auf den vergleichsweise geringen, aber maximal verwendbaren Pressdruck von 35 MPa zurückzuführen. Die Verdichtung mittels CAPAD wird sonst häufig bei 50 MPa [179, 27, 28] oder 60 MPa [178] durchgeführt. Nam *et al.* [27] beobachten bei einer mit der Probe Z9-2 vergleichbaren, aber bei einem Pressdruck von 50 MPa hergestellten Probe eine Rohdichte von 94% der Reindichte, während diese bei Z9-2 nur 75% beträgt.

Bei allen Proben liegen die in Abbildung 7.4b) gezeigten Archimedes-Dichten deutlich über den Rohdichten. Sie unterschreiten bei keiner Probe 95% der jeweiligen Reindichte. Auffällig ist, dass die unterschiedlichen Haltetemperaturen im Verdichtungsprozess nur geringe Unterschiede in den Archimedes-Dichten zur Folge haben. Bezogen auf die jeweilige Reindichte liegen die Archimedes-Dichten der bei 700 °C verdichteten Proben konsistent ca. zwei Prozentpunkte höher als jene der bei 900 °C verdichteten Proben. Eine Ausnahme bilden die beiden Proben mit einem nominellen Aluminiumanteil von 1 at%, deren Archimedes-Dichten jeweils 99% der Reindichte erreichen. Die hohen Archimedes-Dichten der bei 700 °C verdichteten Proben deuten darauf hin, dass der Großteil ihrer Poren für Wasser zugänglich ist. Die bei 900 °C verdichteten Proben enthalten einen etwas größeren Anteil für Wasser unzugänglicher Poren.

Die Verhältnisse von Reindichte, Rohdichte und Archimedes-Dichte werden genutzt, um die Volumenanteile der offenen und der geschlossenen Poren abzuschätzen (siehe Abschnitt 5.3.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Aus dem Vergleich der beiden Abbildungsteile wird deutlich, dass der vergleichsweise hohe Volumenanteil an offenen Poren in der Probe Z9-1 mit einem besonders niedrigen Volumenanteil an geschlossenen Poren einhergeht. Da die Herabsetzung der Sinterspannung in Z9-1 am offensichtlichsten ist, ist es ohne Anwendung weiterer Methoden nicht möglich zu klären, warum während der Verdichtung von Z9-1 die Bildung oder der Verbleib von geschlossenen Poren behindert werden. Für die Probe Z7-1, deren nomineller Aluminiumanteil identisch ist, ergibt sich ebenfalls ein vergleichsweise geringer Volumenanteil an geschlossenen Poren.

Die im Vergleich zu Z7-2 und Z9-2 etwas höheren Rohdichten von Z7-8 bzw. Z9-8 lassen sich auf geringere Volumenanteile an offenen Poren zurückführen, während der Anteil an

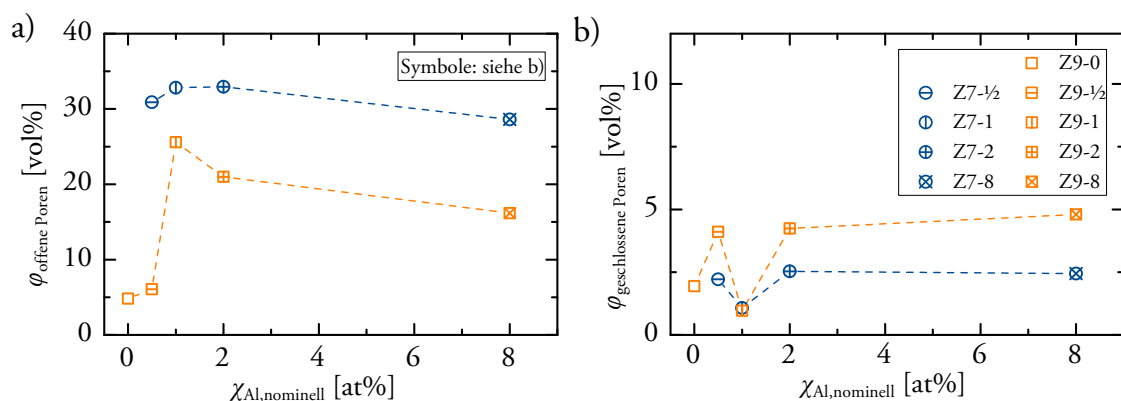


Abbildung 7.5:

Volumenanteile

a) offener und

b) geschlossener Poren in den verdichteten nanokristallinen Zinkoxidproben.

geschlossenen Poren konstant bleibt. Sofern die Annahmen aus Abschnitt 4.3 zutreffen, sind die geringeren Archimedes-Dichten der Proben Z7-8 und Z9-8 (siehe Abbildung 7.4b)) auf höhere Volumenanteile der Spinellphase zurückzuführen, die eine Verringerung der Reindichte zur Folge haben.

7.3 Mikrostruktur der verdichteten Proben

Ein erster Eindruck zur Mikrostruktur der verdichteten Proben wird mittels XRD gewonnen. Die Röntgendiffraktogramme der Proben Z9-0 und Z9-8 sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Pulver (siehe Abbildung 7.2a)) fällt zunächst auf, dass die Reflexe deutlich weniger verbreitert sind. Daraus kann auf erhebliches Kornwachstum geschlossen werden. In beiden Diffraktogrammen sind die meisten Reflexe der hexagonalen Wurtzit-Struktur von Zinkoxid zuzuordnen. Diesen Reflexen sind die Indizes der entsprechenden Netzebenenscharen zugeordnet.

Im Diffraktogramm der undotierten, verdichteten Probe Z9-0 wird im Vergleich zum Diffraktogramm der undotierten Nanopartikel beobachtet, dass der (0002)-Reflex deutlich weniger intensiv ist, während der (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex intensiver auftritt. Die Änderung des Intensitätsverhältnisses zeigt ein verstärktes Wachstum undotierten Zinkoxids entlang der c-Achse. Die bevorzugte Orientierung könnte durch die Anisotropie des CAPAD-Prozesses (siehe Abschnitt 5.2.3) gefördert werden. Die bevorzugte Ausrichtung von scheibenförmigen Nanopartikeln unter uniaxialer Presskraft ist literaturbekannt [6, 28].

Sobald der nominelle Aluminiumanteil 1 at% überschreitet, treten zusätzliche, wenig intensive Reflexe der Spinellphase ZnAl_2O_4 in den Proben auf, die bei 900 °C verdichtet wor-

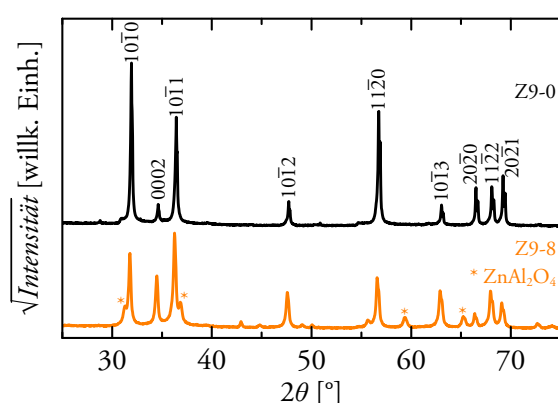


Abbildung 7.6:
Röntgendiffraktogramme der Proben Z9-0 und Z9-8.

Abbildung nach Abbildung 4 in [2] modifiziert.

Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

den sind. Mit zunehmendem Aluminiumanteil nimmt außerdem die bevorzugte Orientierung der Körner ab. Bei der Probe Z9-8 entspricht das Verhältnis der Intensitäten der (0002)- und (10 $\bar{1}$ 0)-Reflexe beinahe ihrem Verhältnis im nanopartikulären Ausgangsmaterial. Die Dotierung könnte die Anisotropie in der Oberflächenenthalpie der Partikel verringern, sodass die Wachstumsrichtung und -dynamik verändert werden [273, 274].

Eine systematische quantitative Auswertung der Korngrößen und weiterer Kenndaten mittels Rietveld-Verfeinerung gelingt nicht, da die Diffraktogramme auf Grund der komplexen und teilweise recht anisotropen Mikrostruktur nicht ausreichend zuverlässig angepasst werden können.²³

Weitere Merkmale der Mikrostruktur werden mittels REM untersucht. In Abbildung 7.7 sind REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Proben Z7- $\frac{1}{2}$, Z7-1 und Z9- $\frac{1}{2}$ in drei verschiedenen, jeweils gleichen Vergrößerungen dargestellt. Die schichtartigen Strukturen, die in den Aufnahmen aller Proben bei der geringsten Vergrößerung (Abbildung 7.7a, d) und g)) sichtbar sind, sind senkrecht zur Richtung von Presskraft und Strom während des CAPAD-Prozesses orientiert. Der Kontrast zwischen den Schichten nimmt mit zunehmendem Aluminiumanteil und mit zunehmender Haltetemperatur während des CAPAD-Prozesses zu. Die vertikale Ausdehnung homogen erscheinender Bereiche nimmt dabei ab.

Bei der mittleren Vergrößerung (Abbildung 7.7b), e) und h)) ist nur bei der Probe Z9- $\frac{1}{2}$ eine klare Abgrenzung jeweils homogen erscheinender Bereiche offensichtlich. In der Mitte befindet sich eine porösere Schicht mit sehr hell erscheinenden, kleinen Körnern. Bei diesen handelt es sich um Präzipitate der Spinellphase [26 – 28, 2]. Die porösere Schicht wird oben und unten von Schichten begrenzt, in denen sowohl deutlich weniger Poren als auch kaum Spinellpräzipitate vorkommen. In Abbildung 7.7b) kann in der unteren Hälfte ebenfalls eine leicht geringere Helligkeit als in der oberen Hälfte ausgemacht werden, die mit etwas größeren Körnern einhergeht. In allen Bereichen der Aufnahme wird eine nicht geringe Porosität offenbar. In Abbildung 7.7e) ist die obere Hälfte geringfügig dunkler, was auf einen etwas höheren Volumenanteil der Zinkoxidphase hindeutet.

Bei der höchsten Vergrößerung (Abbildung 7.7c), f) und i)) sind die verschiedenen Bereiche in allen Proben wiederum besser zu unterscheiden. Bei der Probe Z9- $\frac{1}{2}$ ergibt sich eine sehr deutliche Trennung zwischen dem porösen und dem gut verdichteten Bereich. Die Körner der Zinkoxidphase sind im unporösen Bereich größer als im porösen Bereich. Anhand der Probe Z9- $\frac{1}{2}$ kann die Rolle der Spinellpräzipitate am eindeutigsten nachvollzogen werden: Wo die Spinellphase präzipitiert, behindert sie die Verdichtung und das Kornwachstum der

²³ Private Mitteilung von Dr. Devendraprakash Gautam, AG Nanopartikel-Prozesstechnik (Prof. Markus Winterer), *Universität Duisburg-Essen*.

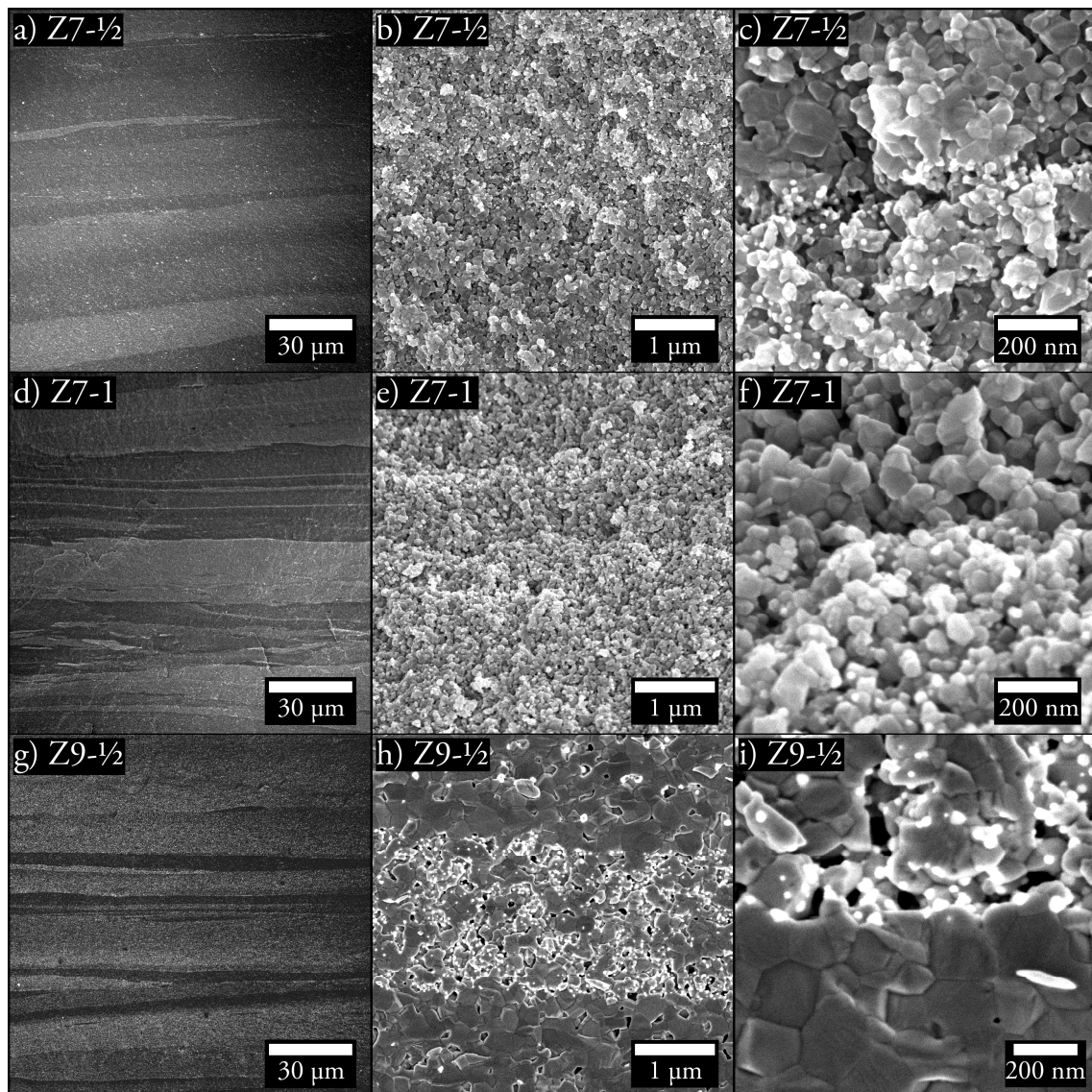


Abbildung 7.7:
REM-Aufnahmen frischer Bruchflächen der Zinkoxidproben

a)-c) $Z7^{-1/2}$,
d)-f) $Z7^{-1}$ und
g)-i) $Z9^{-1/2}$.

Während des CAPAD-Prozesses waren Presskraft und Strom vertikal, das heißt senkrecht zu den schichtartigen Strukturen, ausgerichtet.

Zinkoxidkörner. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ausführungen in Abschnitt 4.2.

Qualitativ betrachtet ist die mittlere Korngröße in spinellarmen Bereichen nach dem CAPAD-Prozess mit einer Haltetemperatur von 900 °C erwartungsgemäß deutlich größer als

nach dem CAPAD-Prozess mit einer Haltetemperatur von 700 °C. Die Einschränkung des Wachstums der Zinkoxidkörner durch die Spinellphase wird deutlicher, wenn die Temperatur während der Verdichtung höher ist. Deshalb ist der Unterschied in der Größe der Zinkoxidkörner zwischen spinellreichen und -armen Bereichen in den bei 700 °C verdichteten Proben deutlich kleiner.

In allen Proben sind die Poren nanoskalig. Ihre Größe liegt zwischen den Größen der Spinellpräzipitate und der Zinkoxidkörner. In den bei 700 °C verdichteten Proben sind die Poren recht gleichmäßig verteilt. Da sie laut Abschnitt 7.2 zum größten Teil für Wasser zugänglich sind, ist es wahrscheinlich, dass die für die äußere Atmosphäre zugängliche, innere Oberfläche ebenfalls recht groß ist. Bei der Probe Z9-½ hingegen ist die Porosität deutlich geringer und etwa die Hälfte der Poren ist geschlossen. Geschlossene Poren sind dort wahrscheinlich vorzugsweise in den spinellarmen Bereichen zu finden (siehe Abbildung 7.7h)).

Eine quantitative Auswertung der Durchmesser der Zinkoxidkörner mit dem Ziel, diese mit den thermoelektrischen Transportkoeffizienten zu korrelieren, ist nicht durchgeführt worden, da die Mikrostruktur inhomogen und anisotrop ist. Der Einfluss der Bereiche mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Poren und Spinellpräzipitaten wäre nach unklaren Maßstäben zu gewichten.

Die schichtartige Ausbildung poröser Bereiche wird ebenfalls an mittels CAPAD verdichteten, phosphordotierten, nanokristallinen Siliziumproben beobachtet [75 (S. 132)]. Auch dort bilden sich die Schichten senkrecht zur Richtung von Presskraft und Strom aus. Der genaue Mechanismus ist unklar. Anhaltspunkte gibt eine Simulation des Verdichtungsprozesses von nanokristallinem Silizium [275]. Demnach verdrängen Strompfade schlecht leitfähige Bereiche, welche sich in der Folge senkrecht zum Strom anordnen.

7.4 Thermische Stabilität verdichteter Probekörper

Laut den Abschnitten 4.6 und 4.7 hängen die Stöchiometrie von Zinkoxid und damit auch seine Eigenschaften bei thermischer Behandlung von der äußeren Atmosphäre ab. Da die meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben eine hohe innere Oberfläche aufweisen, liegt ein besonderes Augenmerk auf der thermischen Stabilität der Proben.

Zunächst wird die Stabilität mittels STA beurteilt. Dazu wird eine Pulvermischung analysiert, die aus gemörserten Bruchstücken verschiedener bei 700 °C verdichteter Proben zusammengesetzt ist. Diese wird zweimal nacheinander mit einer Heizrate von 15 K min⁻¹ auf 900 °C erhitzt. Durch die dynamische Spülung mit Argon ist der Sauerstoffpartialdruck in der Nähe der Pulvermischung sehr gering. Bei der MS werden alle Masse-zu-Ladung-Verhältnisse mit $m/q = 1, 2, 4$ und $12 - 72$ sequentiell aufgezeichnet, wobei ein Durchlauf etwa 15 Sekunden

benötigt. Dies entspricht einer Temperaturlösung von ca. 4 K. Um die Empfindlichkeit der MS zu erhöhen, werden die Proben Tiegel nicht mit den zugehörigen Deckeln abgedeckt. Abbildung 7.8a) zeigt das Ergebnis der TGA. Beim ersten Aufheizen verliert die Pulvermischung knapp 2% ihrer Masse. Der Verlust tritt hauptsächlich zwischen Zimmertemperatur und 480 °C auf. Beim zweiten Aufheizen ist kein Masseverlust zu beobachten.

Abbildung 7.8b) vergleicht die DSC-Signale während des ersten und zweiten Aufheizens. Da das DSC-Signal während des zweiten Aufheizens so glatt wie das Signal eines inerten Referenzmaterials verläuft (nicht gezeigt), können die Abweichungen der Signale etwaigen Sondereffekten zugeschrieben werden, die während des ersten Aufheizens auftreten. Endotherme Sondereffekte haben eine positive Differenz zur Folge, exotherme eine negative.

Bis auf den vergleichsweise großen, exothermen Sondereffekt bei $T \geq 750$ °C lassen sich alle Sondereffekte mit den Ergebnissen der TGA und der MS korrelieren. Da der Platinaufbau des Proben Trägers um den gefüllten Tiegel herum nach Abschluss der STA matt angelauten ist, wird davon ausgegangen, dass oberhalb der genannten Temperatur Zink aus der Pulvermischung mit dem Platin des Proben Trägers reagiert. Die Verwendung der Proben Tiegel ohne Deckel erleichtert dabei den Transport von gasförmigem Zink. Wenn der Sauerstoff bei der Zersetzungsreaktion von Zinkoxid im Pulver verbleibt, und das Zink mit dem Proben Trägers reagiert, ist kein Masseverlust feststellbar. Nach der Differenz der DSC-Signale zu urteilen, wird bei der Reaktion von Zink mit Platin mehr Wärme frei, als für die Zersetzungsreaktion von Zinkoxid benötigt wird. Beim zweiten Aufheizen ist dieser Effekt möglicherweise deshalb nicht mehr messbar, da die Oberfläche des Platinaufbaus bereits deutlich verunreinigt ist, sodass das Gleichgewicht der Zersetzungsreaktion von Zinkoxid deutlich verschoben sein könnte.

Abbildung 7.8c) stellt die Ergebnisse der MS dar. Die für diese Darstellung durchgeführte Datenbearbeitung wird in Anhang B erläutert. Zu beachten sind insbesondere die neben der Zuordnung zu den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen gegebenen Faktoren, mit denen die Ionenströme für eine vergleichbare Darstellung multipliziert werden. Alle nicht gezeigten Masse-zu-Ladung-Verhältnisse weisen keine signifikanten Änderungen der Ionenströme auf, wie beispielsweise diejenigen aller einfach geladenen Zinkisotope ($m/q = 64, 66, 67, 68$). Beim zweiten Aufheizen werden gar keine signifikanten Änderungen der Ionenströme beobachtet.

Anhand der Verläufe der Ionenströme werden verschiedene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse in sechs Gruppen A – F unterteilt. Die Unterteilung erfolgt nicht streng. Häufig ergibt es sich, dass sich Masse-zu-Ladung-Verhältnisse mit sehr geringer Differenz in derselben Gruppe be-

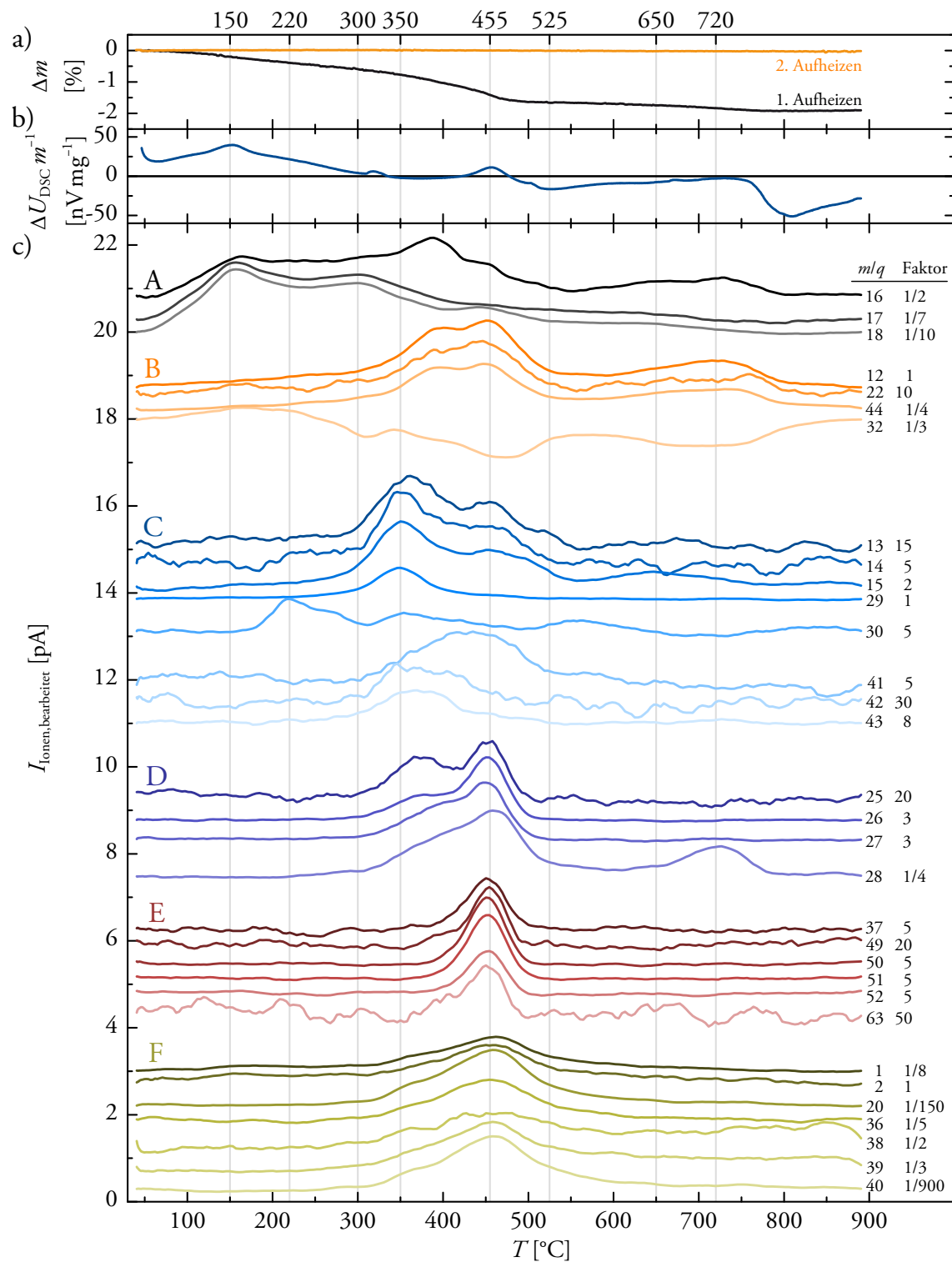


Abbildung 7.8:

Ergebnis der STA einer Pulvermischung der gemörsterten Proben Z7-1, Z7-2 und Z7-8:

a) TGA beim ersten und beim zweiten Aufheizen,

b) Differenz zwischen den DSC-Signalen beim ersten und beim zweiten Aufheizen und

c) MS beim ersten Aufheizen.

Tabelle 7.1:

Zuordnung der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu möglichen Fragmenten.

<i>m/q</i>	Fragmente	<i>m/q</i>	Fragmente	<i>m/q</i>	Fragmente
A	16 O ⁺ , O ₂ ²⁺ , CH ₄ ⁺	C	30 C ₂ H ₆ ⁺ , CH ₂ O ⁺	E	51 C ₄ H ₃ ⁺
	17 HO ⁺		41 C ₃ H ₅ ⁺		52 C ₄ H ₄ ⁺
	18 H ₂ O ⁺ , ³⁶ Ar ²⁺		42 C ₃ H ₆ ⁺		63 C ₅ H ₃ ⁺
B	12 C ⁺		43 C ₃ H ₇ ⁺	F	1 H ⁺
	22 CO ₂ ²⁺	D	25 C ₂ H ⁺		2 H ₂ ⁺
	44 CO ₂ ⁺		26 C ₂ H ₂ ⁺		20 Ar ²⁺ , C ₃ H ₄ ²⁺
	32 O ₂ ⁺ , CH ₄ O ⁺		27 C ₂ H ₃ ⁺ , Al ⁺		36 ³⁶ Ar ⁺ , C ₃ ⁺
C	13 CH ⁺ , ¹³ C ⁺		28 C ₂ H ₄ ⁺ , N ₂ ⁺ , CO ⁺		38 ³⁸ Ar ⁺ , C ₃ H ₂ ⁺
	14 CH ₂ ⁺ , N ⁺ , N ₂ ²⁺	E	37 C ₃ H ⁺		39 C ₃ H ₃ ⁺
	15 CH ₃ ⁺		49 C ₄ H ⁺		40 Ar ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺
	29 C ₂ H ₅ ⁺ , CHO ⁺		50 C ₄ H ₂ ⁺		

finden, da die zugehörigen Fragmente sich nur um ein oder wenige Wasserstoffatome unterscheiden, und zugehörige Änderungen der Ionenströme simultan auftreten. Mögliche Fragmente zu den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen werden in Tabelle 7.1 vorgeschlagen.

Nach einem gewöhnlichen Artefakt zu Beginn der Aufheizphase steigt die Differenz der DSC-Signale auf ein Maximum bei etwa 150 °C. Dieser Anstieg wird von Anstiegen der Ionenströme in Gruppe A begleitet, die sich mittels $m/q = 17$ eindeutig Wasser zuordnen lassen. Der Ionenstrom von $m/q = 17$ weist ein weiteres lokales Maximum bei 300 °C auf, sodass das Pulver erst bei höheren Temperaturen völlig wasserfrei vorliegt. Der Rückgang des Ionenstroms von $m/q = 32$ zwischen 220 °C und 310 °C hängt wahrscheinlich mit dem erhöhten Angebot an Wasser zusammen. Offensichtlich reicht die in Abschnitt 5.2.3 vorgeschlagene, gewöhnliche Trocknung bei 150 °C an Luft bei Weitem nicht aus, um den Proben das Wasser, das für die Probenvorbereitung und Dichtemessungen benötigt wird, wieder zu entziehen.

Der Ionenstrom von $m/q = 30$ zeigt ein Maximum bei 220 °C, das bei keinem anderen Masse-zu-Ladung-Verhältnis beobachtet werden kann. Dieses Maximum kann Ethankationen (C₂H₆⁺) oder Methanalkationen (CH₂O⁺) zugeordnet werden. Die Ethyl-Seitenketten der zur Synthese der Nanopartikel verwendeten Vorstufenmoleküle Diethylzink und Triethylaluminium sind als wahrscheinlichste Quellen zu nennen. Regelmäßig verwendete Lösungsmittel (Aceton, Isopropanol, Ethanol) sind flüchtiger als Wasser und adsorbieren weniger gut an der

Oberfläche des hydrophilen Zinkoxids. Dass Kohlenstoff aus den während des CAPAD-Prozesses verwendeten Graphitfolien in einer signifikanten Menge in das Volumen der Proben eindringen könnte, wird ausgeschlossen, da Kohlenstoff noch während des Prozesses an der Oberfläche des Zinkoxids mit Sauerstoff zu gasförmigen Produkten reagieren würde (siehe Abschnitt 4.6).

Bei etwa 350 °C weist Gruppe C Maxima in allen Ionenströmen auf, die von Anstiegen in den Ionenströmen der Gruppen D und F begleitet werden. Bei den Gruppen C und D handelt es sich größtenteils um Fragmente von Kohlenwasserstoffverbindungen. In welchem Ausmaß die Kohlenwasserstoffe zu den Anstiegen der Ionenströme von $m/q = 20, 36, 38$ und 40 beitragen können, ist unklar, da diese Ionenströme einen vergleichsweise hohen, ursprünglichen Versatz (siehe Tabelle B.1) haben. Für wahrscheinlicher wird gehalten, dass zeitgleich mit der Abspaltung oder Desorption der Kohlenwasserstoffe auch Argon aus dem Pulver freigesetzt wird. Argon könnte beispielsweise während des CAPAD-Prozesses in Poren eingeschlossen worden sein, die durch die Desorption der Kohlenwasserstoffe geöffnet werden könnten.

Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist, dass die Maxima in Gruppe F bei einer leicht höheren Temperatur ($T \approx 460$ °C) auftreten als die Maxima in den Gruppen D und E sowie bei $m/q = 13 - 15$ (Gruppe C), welche bei $T \approx 450$ °C liegen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Temperaturauflösung nur etwas weniger als die Hälfte der Differenz der beiden Maxima beträgt. In der Differenz der DSC-Signale wird bei 455 °C ein Maximum beobachtet, welches dafür spricht, dass die genannten Vorgänge in der Summe endotherm verlaufen.

Die Anstiege der Ionenströme zu den Maxima um 455 °C werden von einem Maximum im Ionenstrom von $m/q = 16$ bei 390 °C begleitet, welcher Methankationen zuzuschreiben ist. Diese fragmentieren gleichzeitig weiter zu Kohlenstoffkationen ($m/q = 12$), welche sich mit Sauerstoff (Reduzierung des Ionenstroms von $m/q = 32$) zu Kohlendioxid ($m/q = 22, 44$) verbinden. Diese Reaktion und die entsprechende Gegenläufigkeit der Signale sind auch bei jedem Auftreten von Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen zu beobachten. Neben dem bereits genannten Maximum bei 450 °C ist dies insbesondere bei 650 °C und bei 720 °C (Methyl- und Methankationen, $m/q = 15, 16$) der Fall. Bei 720 °C reagieren die Edukte simultan zu Kohlenmonoxid ($m/q = 28$).

Der Großteil des mittels TGA gefundenen Masseverlusts ist mit Hilfe der Ergebnisse der MS Wasser und Kohlenwasserstoffen zuzuordnen. Für eine vollständige Trocknung der Pulvermischung in trockener Atmosphäre werden Temperaturen um 300 – 350 °C benötigt. Da alle Ionenströme bei Temperaturen über 800 °C konstant sind, wird vermutet, dass die Entfer-

nung der Kohlenwasserstoffe bei dieser Temperatur restlos abgeschlossen ist. Bei einem zweiten Aufheizen ergibt sich bei keiner der drei verwendeten Methoden der STA ein Anzeichen von thermischer Instabilität. Thermische Behandlungen in geeigneter Atmosphäre sollten demnach in der Lage sein, die Zinkoxidproben zu stabilisieren.

7.5 Thermoelektrische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften sind thermisch stabile Proben zu verwenden, da die Messergebnisse ansonsten nicht reproduzierbar sind. Erfahrungsgemäß sind von Instabilitäten insbesondere der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit betroffen, während die Wärmeleitfähigkeit auch ohne vorherige Stabilisierung reproduzierbar gemessen werden kann. Daher wird die Stabilisierung zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit *in situ* im entsprechenden Messgerät vorgenommen. Auf diese Weise kann die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse direkt überprüft werden. Außerdem ist die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre konstanter, als wenn die Proben in anderen Geräten thermisch vorbehandelt würden. Allerdings ist zu beachten, dass das große Kammervolumen des Messgeräts trotz der statischen Atmosphäre keine Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Festkörper und Gasphase zulässt. Wegen der statischen Atmosphäre und der Leckrate der Kammer ist zudem eine fortlaufende Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks nicht vermeidbar (siehe Abschnitt 5.6.5).

7.5.1 Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerdichte

Abbildung 7.9a) zeigt das zur Stabilisierung der Probe Z7-1 und zur Messung ihres reproduzierbaren Seebeck-Koeffizienten verwendete Temperaturprogramm. Nach jedem Mal, wenn die Probe erstmalig bei einer höheren Temperatur als zuvor gemessen worden ist, wird sie drei Mal um 100 K abgekühlt und wieder erhitzt. Damit wird die thermische Stabilität ihres Seebeck-Koeffizienten um die mittlere Temperatur herum überprüft. Diese Verfahrensweise wird als Zyklieren bezeichnet. Nach Erreichen der höchsten Temperatur von knapp 700 °C wird der Seebeck-Koeffizient weiterhin gemessen, während die Temperatur ohne Zyklieren auf etwa 60 °C verringert wird. Schließlich wird die Probe zwei Mal ohne Zyklieren abwechselnd auf knapp 700 °C erhitzt und auf 60 °C abgekühlt.

In Abbildung 7.9b) ist der Seebeck-Koeffizient von Z7-1 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, in Abbildung 7.9c) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis zu einer Temperatur von 160 °C werden zunächst reproduzierbare Messwerte erhalten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 210 °C nimmt der Betrag des Seebeck-Koeffizienten allerdings bei jedem Zyklus systematisch ab. Bei erstmaligem Erhitzen auf 260 °C ist eine massive Abnahme erkennbar. Um 300 °C stabilisiert sich der Seebeck-Koeffizient. Die Ergebnisse der STA (siehe

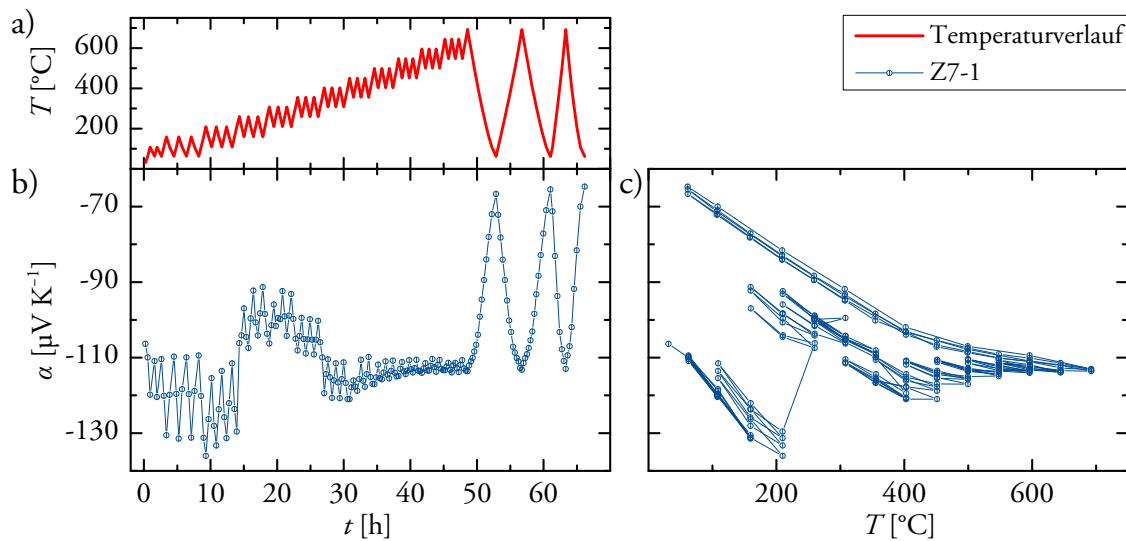


Abbildung 7.9:

Seebeck-Koeffizient der Probe Z7-1 nach Trocknung bei 150 $^{\circ}\text{C}$ an Luft.

- a) Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit.
- b) Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Zeit und
- c) von der Temperatur.

Abschnitt 7.4) legen nahe, dass die Probe erst bei dieser Temperatur vollständig getrocknet ist. Wassermoleküle, die an der großen inneren Oberfläche der Probe adsorbiert sind, verringern offensichtlich die Ladungsträgerdichte im Zinkoxid, sodass der Betrag des Seebeck-Koeffizienten bei geringen Temperaturen massiv erhöht erscheint.

Bei erstmaligem Erhitzen auf 400 $^{\circ}\text{C}$ erhöht sich der Betrag wiederum deutlich, nimmt bei weiterem Erhitzen aber kontinuierlich ab. Diese Änderungen sind auf das Freiwerden der Kohlenwasserstoffreste zurückzuführen, wie sie in der STA beobachtet werden können. Inwiefern Argon hierbei eine Rolle spielt, ist unklar. Ab etwa 500 $^{\circ}\text{C}$ sind die Veränderungen des Seebeck-Koeffizienten von Zyklus zu Zyklus recht gering und nehmen zu höheren Temperaturen weiter ab. Laut TGA ist bei $T \geq 480$ $^{\circ}\text{C}$ der Großteil des Masseverlusts abgeschlossen. Bei 700 $^{\circ}\text{C}$ verringert sich die Masse nur noch geringfügig und in der MS sind Methan-, Methyl- und Kohlenstoffkationen zu identifizieren. Der Seebeck-Koeffizient scheint weitgehend stabilisiert zu sein.

Die Abkühlung der Probe ergibt eine näherungsweise lineare Abnahme des Betrags des Seebeck-Koeffizienten bis 400 $^{\circ}\text{C}$, welche bei weiterer Abkühlung auf etwa 60 $^{\circ}\text{C}$ mit erhöhter Steigung fortgesetzt wird. Bei den anschließenden Aufheiz- und Abkühlvorgängen ergeben sich recht reproduzierbare Werte. Allerdings verringert sich der Betrag des Seebeck-Koeffizienten nach jedem Aufheizen auf 690 $^{\circ}\text{C}$ geringfügig, aber systematisch. Sofern die Probe

nicht auf andere Weise stabilisiert wird, ist ihre dauerhafte Anwendungstemperatur wahrscheinlich auf etwa 500 – 600 °C begrenzt.

Die Werte, welche weitgehend reproduzierbar gemessen wurden, werden für die weitere Auswertung verwendet. Die geringe, systematische Abweichung nach jedem Aufheizen wird hingenommen, da absolut stabile Werte nur erreicht werden können, wenn sämtliche Änderungen der chemischen Zusammensetzung ausgeschlossen werden. Die zur weiteren Auswertung verwendeten Werte gelten demnach für eine Atmosphäre mit sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck. An Luft müsste eine Verkapselung sicherstellen, dass die Stöchiometrie des Zinkoxids erhalten bleibt.

Die Seebeck-Koeffizienten aller dotierten Proben sind in Abbildung 7.10a) dargestellt. Alle Proben zeigen *n*-Typ-Verhalten, und die Beträge der Seebeck-Koeffizienten nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Diese Temperaturabhängigkeit wird bei aluminiumdotiertem Zinkoxid sehr häufig beobachtet [209] und auch von neueren Studien an Nanokompositen bestätigt [26, 27]. Im quantitativen Vergleich mit der Literatur liegen die Beträge der in Abbildung 7.10a) gezeigten Seebeck-Koeffizienten in einem niedrigen bis mittleren Bereich [26, 27, 209].

Bis zu einer Temperatur von $T \leq 410$ °C weisen alle Seebeck-Koeffizienten eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf. Bei höheren Temperaturen bleibt nur die Steigung der wenig porösen Probe Z9-½ bestehen, während sich die Steigungen insbesondere der bei 700 °C verdichteten Proben deutlich verringern. Die Seebeck-Koeffizienten der Proben Z9-8 und Z7-8 nehmen hingegen bei höheren Temperaturen zunächst stärker ab als im linearen Bereich.

Die Gründe für die andersartige Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen oberhalb von 410 °C lassen sich nicht abschließend klären. Als wahrscheinlichste Ursache wird eine geringfügige, aber kontinuierliche chemische Veränderung (siehe Abbildung 7.9b) und c): Freisetzung von Kohlenwasserstoffen, Zersetzung von Zinkoxid) der Proben in Betracht gezogen. Diese könnte sich in den elektrischen Transportkoeffizienten deutlich stärker äußern als in der STA (siehe Abschnitt 7.4). Gestützt wird die Vermutung dadurch, dass porösere Proben (siehe Abbildung 7.5) qualitativ betrachtet stärkere Änderungen in der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten aufweisen als weniger poröse Proben.

Die vergleichende Auswertung der Seebeck-Koeffizienten wird daher nur im Temperaturbereich von 100 – 410 °C vorgenommen. Mittels Gleichung 2.23 werden aus den Steigungen der in Abbildung 7.10a) gezeigten Geraden die Ladungsträgerdichten ermittelt. Diese sind in Abbildung 7.10b) dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich um die Ladungsträgerdichten im leitfähigen Volumenanteil der Proben handelt (siehe Abschnitt 2.5.1). Zu ihrer

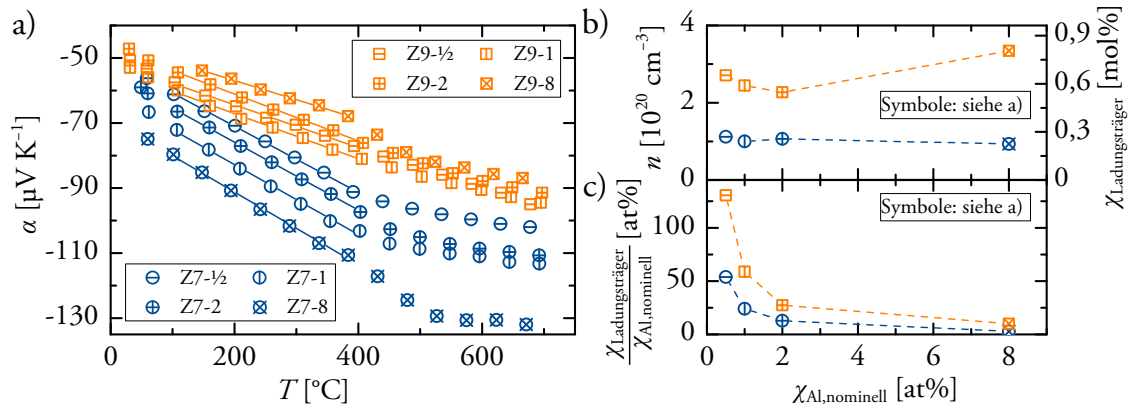


Abbildung 7.10:

- Seebeck-Koeffizienten der dotierten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.
- Aus der Steigung der an die Daten in a) angepassten Geraden berechnete Ladungsträgerdichten in der leitfähigen Phase in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil. Die rechte Achse zeigt die relativen Ladungsträgerdichten bezüglich ZnO-Formeleinheiten.
- Verhältnis der relativen Ladungsträgerdichten zu den nominellen Aluminiumanteilen.

Abbildungsteile a) und b) nach Abbildungen 9 und 10 in [2] modifiziert und ergänzt.

Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

Berechnung werden die mit dem jeweiligen Ergebnis selbstkonsistenten effektiven Zustandsdichtemassen (nach der in Abbildung 4.5d) gezeigten Anpassung) verwendet und jeweils als temperaturunabhängig angenommen.

In den bei 700 $^{\circ}\text{C}$ verdichteten Proben betragen die Ladungsträgerdichten etwa $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Bezogen auf ZnO-Formeleinheiten entspricht dies 0,23 – 0,27 mol% an Ladungsträgern. Dass die Ladungsträgerdichte nur geringfügig vom nominellen Aluminiumanteil abhängt, hängt mit der hohen strukturellen Defektdichte der Proben zusammen (siehe Abbildung 7.7a) – f)). Die Mehrheit des überschüssigen Aluminiums findet während der Haltezeit im CAPAD-Prozess thermodynamisch günstigere, nicht substitutionelle Plätze in räumlicher Nähe, bei deren Besetzung keine Ladungsträger frei werden. Eine hohe Defektdichte geht zudem mit Fallenzuständen einher, in denen vormals freie Ladungsträger gefangen werden.

In den bei 900 $^{\circ}\text{C}$ verdichteten Proben sind die Ladungsträgerdichten doppelt bis viermal so hoch wie in den bei 700 $^{\circ}\text{C}$ verdichteten Proben. Die Haltetemperatur im CAPAD-Prozess hat also einen wesentlich größeren Einfluss auf die Ladungsträgerdichte als der Aluminiumanteil. Im Prinzip könnte erwartet werden, dass Aluminium, welches im Ausgangsmaterial oberhalb der Löslichkeitsgrenze vorliegt, bei 900 $^{\circ}\text{C}$ in wesentlich größerem Ausmaß substitutionelle Gitterplätze in der Zinkoxidphase verlässt als bei 700 $^{\circ}\text{C}$. Demnach müssten die bei 900 $^{\circ}\text{C}$ verdichteten Proben eine geringere Ladungsträgerdichte aufweisen als die bei

700 °C verdichteten Proben. Dem steht aber das deutlich schnellere Kornwachstum entgegen. Es sorgt dafür, dass Aluminium, welches in vergleichsweise großen Zinkoxidkörnern gelöst ist, weiter von Korngrenzen und anderen Präzipitationskeimen entfernt ist. Dies ist insbesondere in den gut verdichteten, spinellarmen und wenig porösen Schichten der Fall (siehe Abbildung 7.7g) – i)).

Solche Unterschiede in der Mikrostruktur sind wahrscheinlich auch für die Unterschiede in den Ladungsträgerdichten der bei 900 °C verdichteten Proben verantwortlich. Die Ladungsträgerdichten nehmen von Z9-½ über Z9-1 zu Z9-2 kontinuierlich ab. Diese Abnahme geht vermutlich mit einer abnehmenden Korngröße auf Grund der verringerten Sinterspannung und des erhöhten Spinellanteils (siehe Abschnitte 4.2 und 7.2) einher. Dass die Probe Z9-8 mit ca. 0,8 mol% die höchste Ladungsträgerdichte aufweist, ist nicht allein mit ihrer Mikrostruktur zu erklären. Vielmehr ist bei dieser Probe zu beachten, dass das Ausgangsmaterial einen extrem hohen Aluminiumanteil beinhaltet, von dem nur ca. 10 at% der nominell enthaltenen Aluminiumatome einen Ladungsträger generieren (siehe Abbildung 7.10c)). Da in dieser Probe wahrscheinlich bereits eine in Richtung reichlich vorhandener Spinellpräzipitate stark zunehmende Aluminiumkonzentration vorliegt, ist die Diffusion möglicherweise vergleichsweise langsam, sodass ein größerer absoluter Anteil an Aluminium auf substitutionellen Gitterplätzen verbleibt. Es ist zu beachten, dass der wahrscheinlich deutlich erhöhte Volumenanteil der Spinellphase primär keinen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte hat, da die Auswertung der Steigung des Seebeck-Koeffizienten elektrisch nicht leitfähige Volumenanteile ignoriert (siehe Abschnitt 2.5.1).

Abbildung 7.10c) zeigt, dass der Anteil an Aluminium, der keine Ladungsträger generiert, mit zunehmendem Aluminiumanteil deutlich zunimmt. Dieser Anteil liegt in Form der Spinellphase und auf nicht substitutionellen Gitterplätzen vor. In der Probe Z9-½ übertrifft die relative Ladungsträgerdichte den nominellen Aluminiumanteil um 30 at%. Sofern der nominelle Aluminiumanteil dem tatsächlichen entspricht, ist wahrscheinlich die vermutete Nichtstöchiometrie des Zinkoxids für die zusätzlichen Ladungsträger verantwortlich. Die genaue Ursache der Generation beweglicher Ladungsträger in nichtstöchiometrischem Zinkoxid ist zwar unklar, wird aber vielfach beobachtet (siehe Abschnitt 4.7). Im Prinzip ist die Nichtstöchiometrie bei allen Proben als Quelle beweglicher Ladungsträger in Betracht zu ziehen. Sie könnte auf Grund der möglichen Reduktion des Zinkoxids im CAPAD-Prozess in den bei 900 °C verdichteten Proben stärker ausgeprägt sein als in den bei 700 °C verdichteten Proben. Der tatsächliche Beitrag von Ladungsträgern aus der Nichtstöchiometrie ist schwer abzuschätzen. Zunächst mag zudem widersprüchlich erscheinen, dass der Seebeck-Koeffizient der undotierten Probe Z9-0 bei etwa $-300 \mu\text{V K}^{-1}$ liegt [2], was für eine sehr geringe Ladungs-

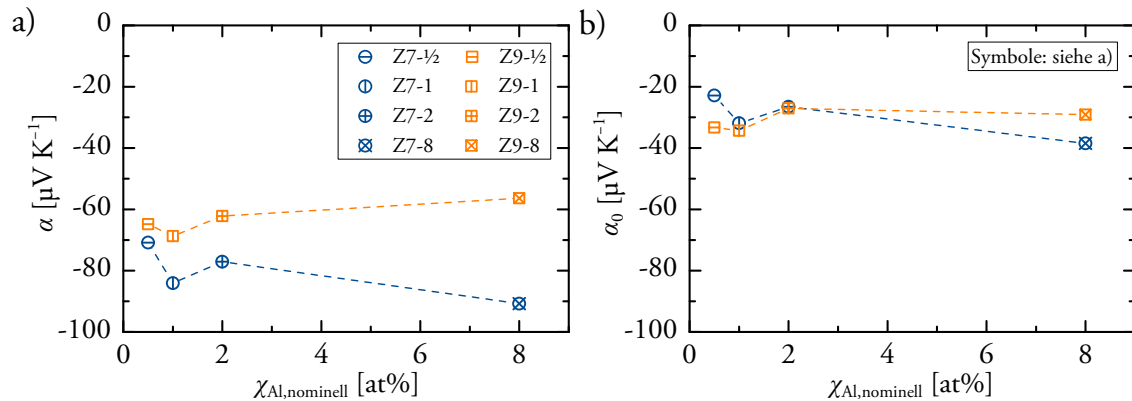


Abbildung 7.11:

- Seebeck-Koeffizienten bei 200 °C in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil.
- Ordinatenabschnitte der linearen Anpassungen der Seebeck-Koeffizienten in Abbildung 7.10a) bei $T = 0$ K.

trägerdichte aus Nichtstöchiometrie spricht. Diese wäre, sofern sie quantitativ auf die anderen bei 900 °C verdichteten Proben übertragbar wäre, in den dotierten Proben vernachlässigbar. Möglicherweise gehen aber zunehmende Dotierung und Porosität sowie kleinere Körner mit einer zunehmenden Nichtstöchiometrie einher, sodass ihr Einfluss nicht abschließend geklärt werden kann.

Abbildung 7.11a) vergleicht die Seebeck-Koeffizienten der Proben bei 200 °C. Der generelle Unterschied zwischen den bei 700 °C und den bei 900 °C verdichteten Proben lässt sich zum Teil durch die deutlich unterschiedlichen Ladungsträgerdichten begründen. Da aber die Ladungsträgerdichten der bei 700 °C verdichteten Proben sehr ähnlich sind, können diese nicht für die Unterschiede in den Seebeck-Koeffizienten von Proben mit unterschiedlichen Aluminiumanteilen verantwortlich sein. Auch bei den bei 900 °C verdichteten Proben findet sich nicht der gegenläufige Zusammenhang von Ladungsträgerdichte und Seebeck-Koeffizient.

Ein nicht vernachlässigbarer Anteil zum Seebeck-Koeffizienten bei 200 °C wird von einem temperaturunabhängigen Beitrag geleistet. Dieser kann als Ordinatenabschnitt (bei $T = 0$ K) aus Gleichung 2.48 ermittelt werden, welche zur Anpassung der Geraden in Abbildung 7.10a) verwendet wurde. Dieser temperaturunabhängige Beitrag ist in Abbildung 7.11b) dargestellt. Die Unterschiede in den Ordinatenabschnitten spiegeln beinahe quantitativ die Unterschiede in den Seebeck-Koeffizienten bei 200 °C wider. Die bei 700 °C und bei 900 °C verdichteten Proben weisen sehr ähnliche Ordinatenabschnitte auf, und es sind vergleichbare Trends bei der Variation des Aluminiumanteils zu beobachten. Beispielsweise findet sich in beiden Reihen ein lokales Minimum bei den Proben mit einem Aluminiumanteil von $\chi_{\text{Al,nominell}} = 1$ at%.

Auf Grundlage der Ausführungen im Abschnitt 2.6.2 wird vermutet, dass nicht vernachlässigbare Energiebarrieren an den Korngrenzen für die temperaturunabhängigen Beiträge zum Seebeck-Koeffizienten verantwortlich sein könnten. Die lokalen Maxima der Beträge der Seebeck-Koeffizienten bei einem Aluminiumanteil von $\chi_{\text{Al,nominell}} = 1 \text{ at\%}$ wären demnach von vergleichsweise hohen Energiebarrieren verursacht. Der Unterschied in den Barrierenhöhen könnte eine Folge unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen der Korngrenzen und daraus resultierender unterschiedlicher Fallendichten und Ladungsverteilungen sein.

Die Anreicherung von Aluminium in der Nähe der Korngrenzen (siehe Abschnitt 4.3) geschieht bei gleichem nominellem Aluminiumanteil möglicherweise in vergleichbarer Quantität, obwohl unterschiedliche Verdichtungstemperaturen verwendet wurden. Dies könnte erklären, warum in beiden Reihen ähnliche Ordinatenabschnitte und Trends gefunden werden. Da aus Abbildung 7.10c) aber auf eine mit zunehmendem Aluminiumanteil monoton zunehmende Zahl inaktiver Aluminiumatome geschlossen werden kann, verdeutlichen die nicht monotonen Trends in Abbildung 7.11b), dass die inaktiven Aluminiumatome qualitativ unterschiedliche Streuzentren bilden, die in Abhängigkeit des Aluminiumanteils in unterschiedlichen Quantitäten gebildet werden: Inaktives Aluminium kann in Form der Spinellphase präzipitiert sein, interstitielle Gitterplätze besetzen oder wenig definierte Positionen in der defektreichen Umgebung der Korngrenzen einnehmen.

Die Vermutung von Energiebarrieren kann an dieser Stelle nicht weiter belegt werden. Die Diskussion wird im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit den Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerbeweglichkeiten fortgesetzt.

7.5.2 Elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit

Bei jeder Temperaturstufe, die zur zyklierenden Messung des Seebeck-Koeffizienten der Probe Z7-1 eingestellt wird (siehe Abbildung 7.9a)), wird ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Abbildung 7.12a) stellt das verwendete Temperaturprogramm wiederholt dar. Die Messergebnisse sind in Abhängigkeit von der Zeit und von der Temperatur in Abbildung 7.12b) bzw. c) gezeigt.

Die fortschreitende Trocknung der Probe wird beim Zyklieren zwischen 160 und 260 °C deutlich. Im zeitlichen Verlauf ist dies als monotoner Anstieg der Leitfähigkeit zwischen 14 und 18,5 h erkennbar. Stufenweise bleibt die Leitfähigkeit konstant, wenn die Temperatur weniger als 210 °C beträgt. Die Änderungen der Leitfähigkeit zwischen 300 und 700 °C können gleichermaßen mit den Ergebnissen der STA korreliert werden wie die Änderungen des Seebeck-Koeffizienten. In diesem Temperaturbereich werden in der Probe enthaltene Kohlenwasserstoffe frei. Die elektrische Leitfähigkeit erreicht das Niveau der reproduzierbaren Werte mit erstmaligem Erhitzen auf 650 °C. Besonders interessant ist, dass sich die Zunahme

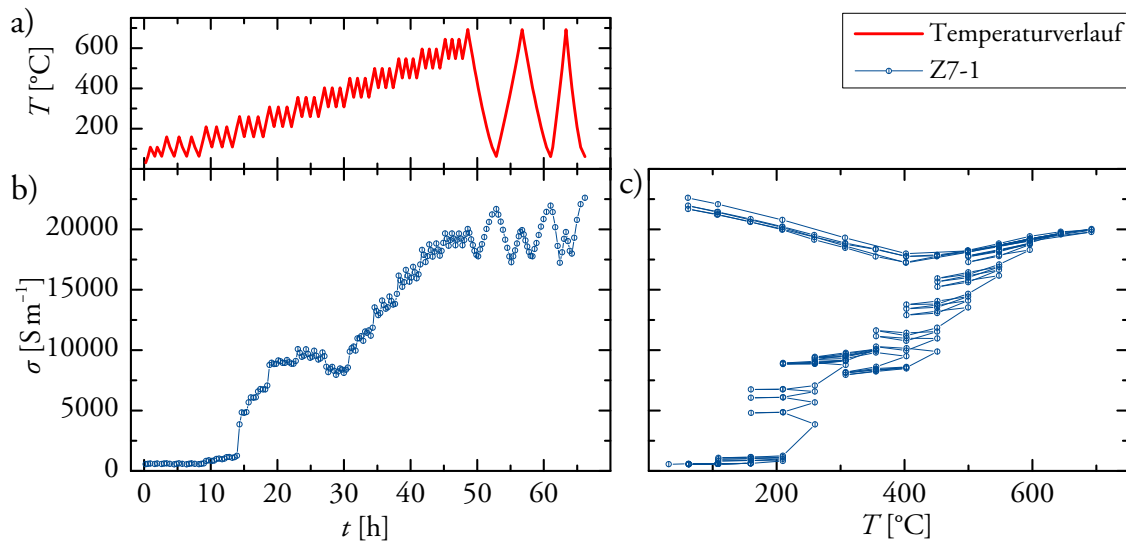


Abbildung 7.12:

Elektrische Leitfähigkeit der Probe Z7-1 nach Trocknung bei 150 °C an Luft.

- a) Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit.
- b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und
- c) von der Temperatur.

der Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen hin verlangsamt. Dies spricht für eine Stabilisierung der Probeneigenschaften.

Die Probe Z7-1 ist mittels CAPAD mit einer Haltezeit von drei Minuten bei 700 °C und 35 MPa verdichtet worden. Während des CAPAD-Prozesses bilden sich Spinellpräzipitate (siehe Abschnitte 7.1 und 7.3), was die Diffusion von Aluminium bei dieser recht niedrigen Temperatur belegt. Bei der in Abbildung 7.12 gezeigten Messung befindet sich die Probe deutlich länger als eine Stunde im Temperaturbereich zwischen 650 und 690 °C, der nur knapp unterhalb der Temperatur während der Verdichtung liegt. Dennoch werden während der genannten Dauer keine wesentlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Die Diffusion von Aluminium könnte während des CAPAD-Prozesses begünstigt sein, da sich die Parameter während der Verdichtung deutlich von den Messbedingungen unterscheiden.

Nach erstmaligem Erhitzen ist die Leitfähigkeit bei 60 °C 39-mal höher als zu Beginn der Messung. Dies ist nach den bisherigen Erkenntnissen allein auf die Trocknung und das Freiwerden der Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Bei wiederholtem Erhitzen auf 690 °C und Abkühlen auf 60 °C zeigt sich, dass die Leitfähigkeit nicht vollends stabilisiert ist. Jede Behandlung bei hoher Temperatur ändert die Leitfähigkeit im Bereich zwischen Zimmertemperatur und 400 °C signifikant. Die Leitfähigkeit bei 60 °C nimmt nach jedem Erhitzen sys-

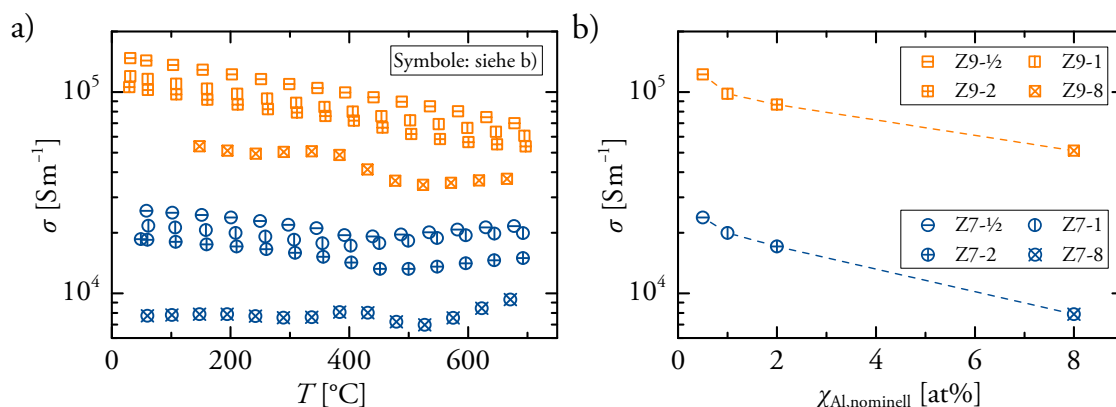


Abbildung 7.13:

Elektrische Leitfähigkeiten der dotierten Proben

a) in Abhängigkeit von der Temperatur und

b) bei 200°C in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil.

Abbildungsteil a) nach Abbildung 11 in [2] modifiziert und ergänzt.

Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

tematisch zu. Im Falle der Anwendung als thermoelektrisches Wandlmaterial müssten daher eine Verkapselung und eine Beschränkung der Maximaltemperatur erwogen werden (siehe auch Abschnitt 7.5.1).

Abbildung 7.13a) zeigt die reproduzierbaren elektrischen Leitfähigkeiten der stabilisierten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Die bei 900°C verdichteten Proben mit nominellen Aluminiumanteilen bis 2 at% (Z9-1/2, Z9-1, Z9-2) weisen sehr hohe Leitfähigkeiten auf. Werte oberhalb von 10^5 S m^{-1} bei Zimmertemperatur wurden bisher nur selten berichtet [215, 25, 276, 28]. Die Leitfähigkeiten dieser Proben nehmen mit zunehmender Temperatur monoton ab, was als metallisches Verhalten bezeichnet werden kann. Die mit zunehmender Temperatur zunehmende Streuung der Ladungsträger an Phononen beeinflusst die Leitfähigkeit deutlich.

Bis zu einer Temperatur von 400°C weisen auch die bei 700°C verdichteten Proben mit nominellen Aluminiumanteilen bis 2 at% (Z7-1/2, Z7-1, Z7-2) metallisches Verhalten auf. Oberhalb von 400°C nehmen die Leitfähigkeiten dieser Proben mit zunehmender Temperatur zu. Dieses Verhalten kann, ebenso wie die komplizierteren Temperaturabhängigkeiten der Proben Z7-8 und Z9-8, mit dem Verhalten des Seebeck-Koeffizienten korreliert werden (siehe Abschnitt 7.5.1). Wie dort vermutet, ist hierfür möglicherweise eine kontinuierliche chemische Veränderung der Proben mit erhöhter Porosität verantwortlich.

In Abbildung 7.13b) werden die elektrischen Leitfähigkeiten bei 200°C verglichen. Die Leitfähigkeiten der bei 700°C verdichteten Proben sind um etwa 85% geringer als diejenigen der

bei 900 °C verdichteten Proben. Sowohl dieser Unterschied als auch die mit unterschiedlichen Aluminiumanteilen zu beobachtenden Unterschiede in der Leitfähigkeit sind im Seebeck-Koeffizienten deutlich weniger ausgeprägt (siehe Abbildung 7.11a)). Dies liegt zum einen daran, dass die elektrische Leitfähigkeit direkt durch nicht leitfähige Volumenanteile reduziert wird (siehe Abschnitte 2.5.1 und 2.5.2). Zum anderen ist sie proportional zur Ladungsträgerbeweglichkeit, in der sich die Mikrostruktur unmittelbar widerspiegelt (siehe Abschnitte 2.6.1 und 2.6.2).

Zur Analyse dieser Einflüsse werden die Ladungsträgerbeweglichkeiten berechnet. Dazu werden die Werte der Ladungsträgerdichten aus Abbildung 7.10b) und die Werte der elektrischen Leitfähigkeiten aus Abbildung 7.13a) in Gleichung 2.39 eingesetzt. Da die berechneten Ladungsträgerdichten nur für Temperaturen zwischen 100 °C und 410 °C gelten, wird die Berechnung der Beweglichkeiten auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Zur Ermittlung des Volumenanteils der leitfähigen Phase wird zunächst der Volumenanteil der offenen und der geschlossenen Poren nach Abbildung 7.5 vom Gesamtvolumen abgezogen. Der verbleibende Volumenanteil teilt sich nach Abbildung 4.2 in die leitfähige Zinkoxidphase und in die isolierende Spinellphase auf. Gleichung 2.39 ergibt demnach die Ladungsträgerbeweglichkeiten in der leitfähigen Phase. Obwohl nicht leitfähige Volumenanteile auf diese Weise ausgeschlossen werden, spiegeln sich die Auswirkungen ihrer Mikrostruktur in den Beweglichkeiten wider (siehe Abschnitt 2.5.2).

Zunächst werden die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei einer Temperatur von 200 °C verglichen. Laut Abbildung 7.14a) betragen sie $9 - 34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und decken damit einen Bereich ab, der in der Literatur für nanokristalline und polykristalline Festkörper belegt ist (siehe Abschnitt 4.8). Die Beweglichkeiten nehmen tendenziell mit zunehmendem Aluminiumanteil und mit geringerer Temperatur bei der Verdichtung ab. Die Abhängigkeiten lassen sich mit den mikrostrukturellen Eigenschaften (siehe Abschnitt 7.3) erklären. Generell haben größere Körner in der leitfähigen Phase, weniger Spinellpräzipitate und eine weniger feine Verteilung von Poren und Präzipitaten höhere Beweglichkeiten zur Folge. Diese Eigenschaften hängen direkt von den Aluminiumanteilen und der Temperatur während der Verdichtung ab. Hinzu kommt, dass substitutionell gelöste Aluminiumatome Punktdefekte darstellen, an denen die Ladungsträger ebenfalls streuen.

Abbildung 7.14b) zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei 200 °C in Abhängigkeit vom Volumenanteil der leitfähigen Phase. Die Beweglichkeiten der Proben Z9-1 und Z9-2 sind etwas höher als die Beweglichkeit der Probe Z9-½, obwohl sie deutlich poröser sind. Die Mikrostruktur der leitfähigen Phase scheint sich in diesen drei Proben nicht deutlich zu unterscheiden. Bei Volumenanteilen der leitfähigen Phase unterhalb von gut 70 vol% nimmt

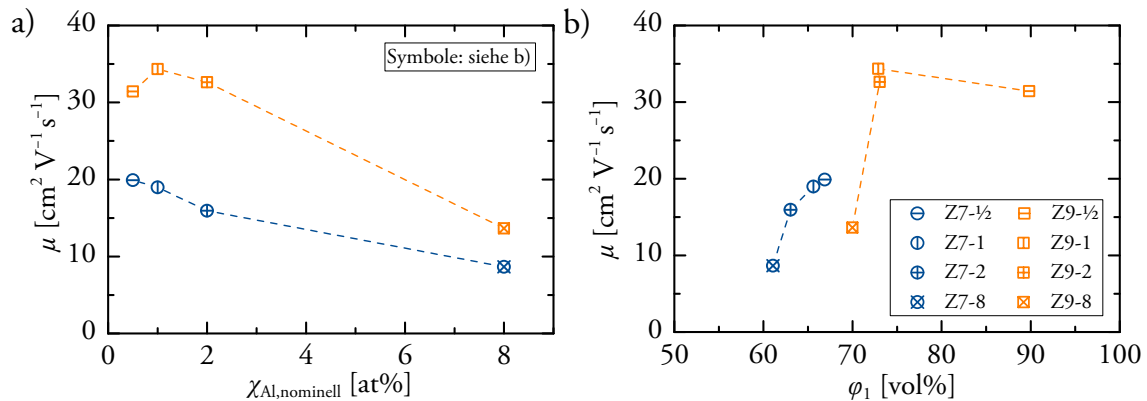


Abbildung 7.14:

Ladungsträgerbeweglichkeiten in der leitfähigen Phase bei 200 °C in Abhängigkeit

a) vom nominellen Aluminiumanteil und

b) vom Volumenanteil an aluminiumdotiertem Zinkoxid.

die Beweglichkeit erheblich ab. Hier ändert sich die Mikrostruktur der leitfähigen Phase offenbar deutlich. Zum einen nimmt der mittlere Korndurchmesser ab. Zum anderen verhindern zunehmend fein verteilte Poren und Spinellpräzipitate vollflächige Verbindungen zwischen den Körnern der leitfähigen Phase. Da aber der Aluminiumanteil die Verdichtung, das Kornwachstum und die Präzipitatbildung stark beeinflusst, lassen sich in Abbildung 7.14 keine trivialen Abhängigkeiten identifizieren.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die quantitative Abschätzung des Volumenanteils der Spinellphase (siehe Abschnitt 4.3) für die konsistente Darstellung von Abbildung 7.14b) notwendig ist. Beispielsweise sind die Proben Z9-8 und Z7-8 weniger porös als die Proben Z9-1 und Z9-2 bzw. Z7-1 und Z7-2, sodass sie ohne die genannte Abschätzung nicht ihrem Aluminiumanteil entsprechend in der Darstellung angeordnet wären. Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 7.10b) gezeigten Ladungsträgerdichten ($0,2 \text{ at\%} \leq n \leq 0,8 \text{ at\%}$) nachträglich die für die quantitative Abschätzung der Volumenanteile der Spinellphase gewählte Annahme zum substitutionellen Einbau von Aluminium in Zinkoxid ($\chi_{\text{Al}} = 0,5 \text{ at\%}$) rechtfertigen.

Zur Klärung der Frage, wie viel die unterschiedlichen Streumechanismen zur Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeiten im Vergleich zur Beweglichkeit im Einkristall beitragen, helfen die Temperaturabhängigkeiten der Beweglichkeiten. Ihre Darstellung und die Anpassungen erfolgen in Analogie zur Analyse der Beweglichkeiten in Diamant (siehe Abschnitt 6.3.2, insbesondere Abbildung 6.9 und Gleichung 6.1). Alle Anpassungsparameter unterliegen dabei denselben Voraussetzungen und Einschränkungen wie im Fall des Diamants. Der Bereich der Anpassungen wird auf Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 290 °C

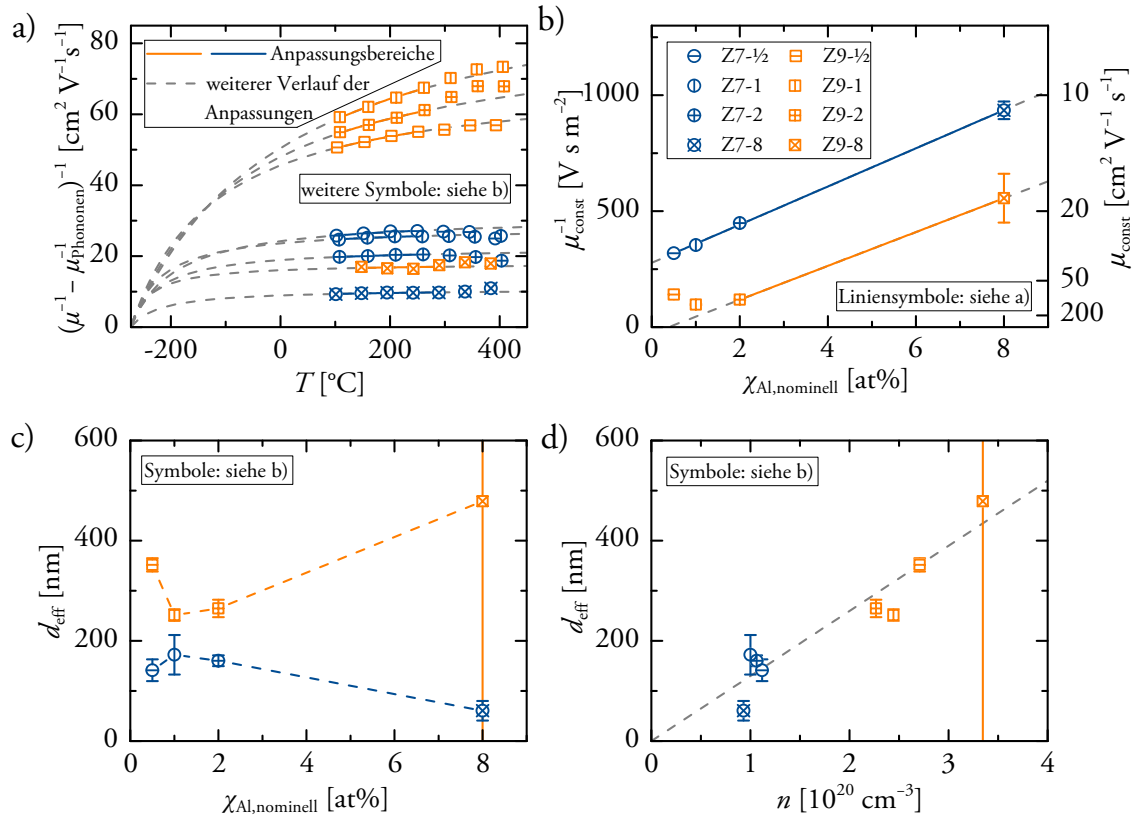


Abbildung 7.15:

- Nach Abzug des phononischen Beitrags verbleibende Beiträge zur Streuung der Ladungsträger in der leitfähigen Phase und ihre Anpassungen in reziproker Darstellung (siehe Gleichung 6.1).
- Konstante Streubeiträge (Geraden: lineare Anpassungen; Fehlerbalken: Standardfehler der Anpassungen in a) und
- effektive Korngrößen laut den Anpassungen in a) in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil.
- Effektive Korngrößen in Abhängigkeit von den Ladungsträgerdichten. Eine Gerade durch den Ursprung und den Datenpunkt der gut verdichteten Probe Z9-1/2 führt die Augen.

beschränkt. Der temperaturabhängige Beitrag aus der Streuung der Ladungsträger an Phononen wird der Literatur [58] entnommen (siehe Abbildung 4.5b)). Während der phononische Beitrag in den Diamantfolien zumeist vernachlässigbar ist, macht er in den Zinkoxidproben einen erheblichen Anteil aus, was den metallischen Charakter der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Abbildung 7.13 erklärt.

Die aus der linken Seite von Gleichung 6.1 gewonnenen Werte sind in Abbildung 7.15a) als Datenpunkte dargestellt. In Richtung abnehmender Temperatur zeigt diese Darstellung eine Zunahme der Streuung der Ladungsträger an geladenen Korngrenzen, welche einer stärkeren

Zunahme der elektrischen Leitfähigkeiten (siehe Abbildung 7.13a)) entgegenwirkt. Eine solche Zunahme in Richtung abnehmender Temperatur wäre zu erwarten, wenn die Ladungsträger ausschließlich an Phononen streuen würden (siehe Abbildung 4.5b)).

Abbildung 7.15b) zeigt die konstanten Streubeiträge, die sich aus den Anpassungen der Daten in Abbildung 7.15a) mittels Gleichung 6.1 ergeben. Diese Beiträge nehmen allgemein mit zunehmendem Aluminiumanteil und mit abnehmender Temperatur bei der Verdichtung zu. Damit scheint schlüssig, dass dieser Beitrag von Kristalldefekten und neutralen Korngrenzen verursacht wird (siehe Gleichung 2.11). Bei den bei 700 °C verdichteten Proben ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Dessen Ordinatenabschnitt könnte auf eine vom Aluminiumanteil unabhängige, vergleichbare Mikrostruktur von Poren und Körnern innerhalb der leitfähigen Phase hinweisen, während seine Steigung möglicherweise durch die Streuung an Aluminiumatomen, an Spinellpräzipitaten und an weiteren, mit dem Aluminiumanteil variierenden Defekten bedingt ist. Die konstanten Streubeiträge der Proben Z9-2 und Z9-8 können mittels einer Gerade mit sehr ähnlicher Steigung angepasst werden, deren Ordinatenabschnitt sehr gering ist. Letzteres deutet auf eine sehr gute Verbindung der Körner in der leitfähigen Phase hin. Die Ähnlichkeit der Steigungen lässt vergleichbare Streumechanismen innerhalb der leitfähigen Phase vermuten. Wie in Abbildung 7.10b) gezeigt, unterscheiden sich allerdings die Ladungsträgerdichten der bei 900 °C verdichteten Proben deutlich. Damit ist auch die Dichte der Punktdefekte in der leitfähigen Phase unterschiedlich. Bei den Proben Z9-½ und Z9-1 äußert sich dies in Streubeiträgen, die im Vergleich zur gezeigten Gerade erhöht erscheinen. Dieser Argumentation folgend unterschätzt die Anpassung möglicherweise den konstanten Streubeitrag der Probe Z9-8, denn diese weist die höchste Ladungsträgerdichte auf. Diese Unterschätzung würde im Rahmen des Standardfehlers der Anpassung liegen, welcher in Abbildung 7.15b) als Fehlerbalken visualisiert ist. Bei der Diskussion der Zusammenhänge der Ladungsträgerdichten mit der Streuung an Punktdefekten ist zu beachten, dass die Ladungsträgerdichten rechnerisch direkt in den konstanten Streubeitrag eingehen. Die aus Abbildung 7.15b) abgeleiteten Vermutungen bezüglich der Punktdefekte sind somit nicht unabhängig ermittelt.

Da die tatsächlichen, mittleren Korndurchmesser in den gezeigten Proben nicht bekannt sind, werden stattdessen die effektiven Korngrößen bestimmt. Ihre Ermittlung erfolgt, wie die Bestimmung der Reduktionsfaktoren in Diamant, anhand der Steigung des linearen Anteils der jeweiligen Anpassung. Gleichung 6.2 wird zu Gleichung 7.1 umgeformt.

$$d_{\text{eff}} = \beta d = \frac{\partial \mu_{\text{gKG}}}{\partial T} \frac{k_{\text{B}} n}{A^*} \quad (7.1)$$

Die effektiven Korngrößen der Proben sind in Abbildung 7.15c) dargestellt. Sie liegen alle in der Größenordnung der mittels REM abschätzbaren, tatsächlichen Korngrößen (siehe Abbildung 7.7). Der mittels REM beobachtete Trend, dass die bei 700 °C verdichteten Proben deutlich geringere Korngrößen aufweisen als die bei 900 °C verdichteten Proben, wird in Abbildung 7.15c) bestätigt. Auffällig ist, dass die effektiven Korngrößen weitgehend linear von den Ladungsträgerdichten abhängen (siehe Abbildung 7.15d)). Zwar werden die effektiven Korngrößen mittels Gleichung 7.1 berechnet, die genau diesen Zusammenhang herstellt, aber die möglichen Unterschiede in den tatsächlichen Korngrößen und Reduktionsfaktoren hätten prinzipiell zu größeren Unterschieden in den Steigungen führen können. Der im Fall von Diamant empirisch gefundene, exponentielle Zusammenhang von Ladungsträgerdichte und Reduktionsfaktor (siehe Abschnitt 6.3.2) könnte im Fall von Zinkoxid zum einen durch Variationen im tatsächlichen mittleren Korndurchmesser maskiert sein. Zum anderen könnten die material- und herstellungsbedingten Unterschiede in Korngrenzen und Körnern zu einem physikalisch begründeten Unterschied des Zusammenhangs führen.

Bei Proben, deren Datenpunkte oberhalb der Gerade zur Führung der Augen in Abbildung 7.15d) liegen, ist die effektive Korngröße im Vergleich zur jeweiligen Ladungsträgerdichte leicht erhöht. Ob die daraus resultierende Verringerung der Streuung an Korngrenzen an einem höheren Reduktionsfaktor oder an einer größeren tatsächlichen Korngröße liegt, lässt sich nicht abschließend klären.

In den Seebeck-Koeffizienten und deren Temperaturabhängigkeiten (siehe Abbildung 7.10a)) lassen sich einzelne Streubeiträge weniger gut identifizieren. Die temperaturunabhängigen Beiträge (siehe Abbildung 7.11b)) lassen sich zwar mittels der Ausführungen in Abschnitt 2.6.2 erklären, aber nicht eindeutig mit den aus den Ladungsträgerbeweglichkeiten ermittelten Streubeiträgen korrelieren. Insbesondere ist weder ein Zusammenhang wie in Gleichung 2.49 quantifizierbar, noch können Aktivierungsenergien ermittelt werden, welche mit den temperaturunabhängigen Beiträgen zum Seebeck-Koeffizient korrelieren könnten [104]. Letzteres liegt daran, dass die hohen Ladungsträgerdichten eine große Differenz zwischen Fermi-Niveau ($\Delta E_F \approx 230 - 530$ meV oberhalb der Leitungsbandkante laut Gleichung 2.21, für aluminiumdotiertes Zinkoxid experimentell bestätigt durch [211]) und Leitungsbandkante innerhalb der Energiebarriere ($\Delta E_B \approx$ wenige zehn Millielektronenvolt, siehe Abbildung 4.5c)) zur Folge haben. Der überwiegende Teil der Ladungsträger benötigt demnach keine thermische Aktivierung, um die Energiebarriere zu überwinden. Zudem ist der Einfluss der vergleichsweise niederenergetischen Ladungsträger bei hohen Temperaturen nicht in Form von Aktivierungsenergien quantifizierbar. Dennoch verringert eine zunehmende Temperatur den Streubeitrag an geladenen Korngrenzen. Dieser Beitrag ist demnach selbst bei einer im

Vergleich zum Fermi-Niveau geringen Barrierenhöhe nicht vernachlässigbar, was anhand von Zinkoxid und weiteren Metalloxiden belegt ist [277, 61].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe des Modells der Streuung der Ladungsträger an geladenen Korngrenzen effektive Korndurchmesser ermittelt werden, die der Größenordnung der tatsächlichen Korngrößen entsprechen. Konsistente Trends in den konstanten Streubeiträgen lassen die Anwendbarkeit der matthiessenschen Regel gegeben erscheinen. Insgesamt sind die Abhängigkeiten komplizierter als im Fall des Diamanten, da isolierende Volumendefekte (Präzipitate und Poren) den Ladungsträgertransport in der leitfähigen Phase beeinflussen.

7.5.3 Leistungsfaktor und Jonker-Analyse

Abbildung 7.16a) zeigt die Leistungsfaktoren in Abhängigkeit von den Ladungsträgerbeweglichkeiten. Würde mit der unterschiedlichen Mikrostruktur der Proben nur die Beweglichkeit variieren, nicht aber die Ladungsträgerdichte, der Seebeck-Koeffizient oder die Rohdichte, wäre ein linearer Zusammenhang zu erwarten, wie beispielsweise von Han *et al.* [28] empirisch für Zinkoxid gezeigt und im Rahmen dieser Arbeit anhand von Diamant bestätigt (siehe Abbildung 6.10a)). Die Gerade zur Führung der Augen in Abbildung 7.16a), die den Datenpunkt der gut verdichteten Probe Z9-1/2 mit dem Ursprung verknüpft, verdeutlicht einen solchen linearen Zusammenhang. Die Leistungsfaktoren aller anderen Proben liegen unterhalb dieser Geraden. Primär sind hierfür die nicht leitfähigen Volumenanteile verantwortlich. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in der leitfähigen Phase geht erst nach Reduzierung um den entsprechenden Volumenanteil in die elektrische Leitfähigkeit des Festkörpers ein. Sekundär wirkt sich nachteilig aus, wenn eine Probe trotz vergleichsweise geringer Ladungsträgerdichte einen geringen Betrag des Seebeck-Koeffizienten aufweist. Auffällig ist die relative Annäherung des Datenpunktes der Probe Z7-1 an die Gerade. Dieser Annäherung liegt zugrunde, dass diese Probe eine vergleichsweise große effektive Korngröße und einen hohen temperaturunabhängigen Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten aufweist.

Betrachtet man die Zahlenwerte der Leistungsfaktoren, stellt sich heraus, dass ein weiterer Optimierungsparameter bisher wenig beachtet wurde. In allen Proben scheinen die Ladungsträgerdichten für den gewählten Herstellungsprozess am jeweiligen, durch die Haltezeit während des CAPAD-Prozesses bedingten Maximum zu liegen (siehe Abschnitt 7.5.1). Die in Abbildung 7.16b) dargestellte Jonker-Analyse bei 680 °C gibt einen tieferen Einblick in diesen Aspekt. Im Jonker-Diagramm liegen Halbleiter mit vergleichbarer Mikrostruktur und Porosität auf einer Geraden (siehe Abschnitt 2.3). Da die Unterschiede zwischen den hier gezeigten Proben aber recht groß sind, ist jeder Probe eine individuelle Gerade zuzuordnen. Die zugehörigen Abszissenabschnitte betragen beispielsweise für die Probe Z7-8

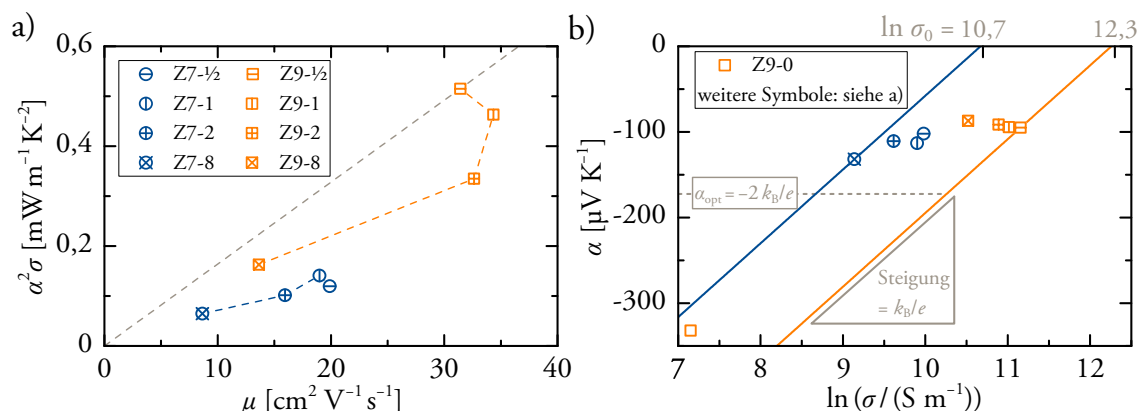


Abbildung 7.16:

- Leistungs-faktoren in Abhängigkeit von den Beweglichkeiten bei 200 °C. Die grau gestrichelte Gerade zur Führung der Augen verläuft durch den Ursprung und durch den Datenpunkt der gut verdichteten Probe Z9-1/2.
- Jonker-Analyse: Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von den Logarithmen der elektrischen Leitfähigkeiten bei 680 °C. Die gezeigten Geraden führen mit gegebener Steigung durch die Datenpunkte der Proben Z9-1/2 und Z7-8.

$\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) \approx 10,7$ und für die Probe Z9-1/2 $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) \approx 12,3$. Wenn die Ladungsträgerdichten ohne Änderungen in den Abszissenabschnitten optimiert werden könnten, würden die zugehörigen maximalen Leistungs-faktoren $0,17 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ bzw. $0,85 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ betragen, was Steigerungen von etwa 7% bzw. 34% gegenüber den tatsächlich beobachteten Werten entspricht. Um die zur Optimierung notwendige Verringerung der Ladungsträgerdichte zu erreichen, wäre ein Ausgangsmaterial mit weniger Dotierstoff zu wählen oder Dotierstoff durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung zu präzipitieren.

Nur die bei 900 °C verdichteten Proben liegen in dem in der Literatur gegebenen Bereich von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 11,7 - 12,8$ (bei 800 °C, siehe Abschnitt 4.8). Bei solchen Abszissenabschnitten ist ein Leistungs-faktor von $1,4 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ erreichbar [82]. Zur Erhöhung des Abszissenabschnittes müsste die Porosität verringert werden, was die elektrische Leitfähigkeit erhöhen würde, ohne den Seebeck-Koeffizienten wesentlich zu beeinflussen. Wie die Verringerung der Ladungsträgerdichte könnte auch eine Verringerung der Porosität durch Änderungen der Parameter der bisherigen Prozesskette oder durch nachträgliche Temperaturbehandlungen erreicht werden.

Die undotierte Probe Z9-0 ist ebenfalls in Abbildung 7.16b) gezeigt. Ihre geringere Ladungsträgerdichte führt zu einem höheren Betrag des Seebeck-Koeffizienten und zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit als in den dotierten Proben. Die verbleibende Leitfähigkeit ist vermutlich auf eine während des CAPAD-Prozesses hervorgerufene Nichtstöchiometrie zu-

rückzuführen. Der Abszissenabschnitt der undotierten Probe Z9-0 ähnelt denjenigen der dotierten Proben. Allerdings ist die Ladungsträgerbeweglichkeit der Probe Z9-0 vermutlich höher als die Beweglichkeit in der ähnlich gut verdichteten Probe Z9-1/2. Zumindest weist die undotierte Probe deutlich größere Körner auf [2] und in der Literatur sind hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten für undotiertes, kristallines Zinkoxid belegt (siehe Abschnitt 4.8). Der vergleichsweise geringe Abszissenabschnitt der gut verdichteten Probe Z9-0 ist daher vermutlich auf ein geringeres Produkt aus effektiver Zustandsdichte und Transportkonstante zurückzuführen. Da die Probe kein Aluminium enthält, erscheint diese Vermutung schlüssig.

7.5.4 Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit

Um die spezifische Wärmekapazität der verdichteten Proben mittels DSC (siehe Abschnitt 5.6.4) zu bestimmen, werden mehrere Experimente durchgeführt. Zwei Analysen erfolgen an verdichteten Probekörpern. Für eine weitere Analyse werden Teile von Proben im Mörtel zu Pulver verarbeitet, gemischt und manuell im Tiegel verdichtet. Von den bei 700 °C verdichteten Proben werden reproduzierbare DSC-Signale erst nach dem ersten Aufheizen erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Die Werte sind systematisch deutlich geringer als der Literaturwert. Nur die Probe Z9-2 weist bei ca. 50 °C quantitativ vergleichbare Werte auf. Aus der Messung während der Abkühlung von Probe Z7-2 ergibt sich die glatteste Kurve, die bei hohen Temperaturen weniger vom Literaturwert abweicht als die anderen Kurven. Bei dem steilen Anstieg ab 830 °C handelt es sich um ein rechnerisches Artefakt auf Grund des Nulldurchgangs des Vergleichssignals. Laut der Messung an der Pulvermischung aus Z7-1 und Z7-2 verringert sich die Wärmekapazität oberhalb von 700 °C mit zunehmender Temperatur.

Die Ursachen für die systematischen Abweichungen können nicht abschließend geklärt werden. Laut der Regel von Dulong und Petit (siehe Abschnitt 2.6.4) führen Verunreinigungen mit Verbindungen, deren gemittelte molare Masse deutlich geringer ist als die gemittelte molare Masse von Zinkoxid (wie Wasserstoff, Wasser und Kohlenwasserstoffe), zu einer Erhöhung der Wärmekapazität. Möglicherweise enthaltenes Argon (siehe Abschnitt 7.4) wird sich kaum auswirken, da seine molare Masse ungefähr dem Mittel der molaren Massen von Zink und Sauerstoff entspricht, und da seine Gesamtmasse als gering angenommen wird. Daher wird ein Messartefakt vermutet. Selbst das Applikationslabor des Anlagenherstellers beobachtet ähnliche Ergebnisse (nahezu temperaturunabhängige Werte, die systematisch unterhalb des zugehörigen Literaturwerts liegen) bei Auftragsmessungen an nanokristallinem Silizium in einer für DSC-Messungen optimierten Anlage [278 (S. 41)]. Auch die Wärmekapazitäten von Diamant werden zum Teil deutlich unterschätzt (siehe Abbildung 6.11), wobei die Ursachen ebenfalls ungeklärt sind.

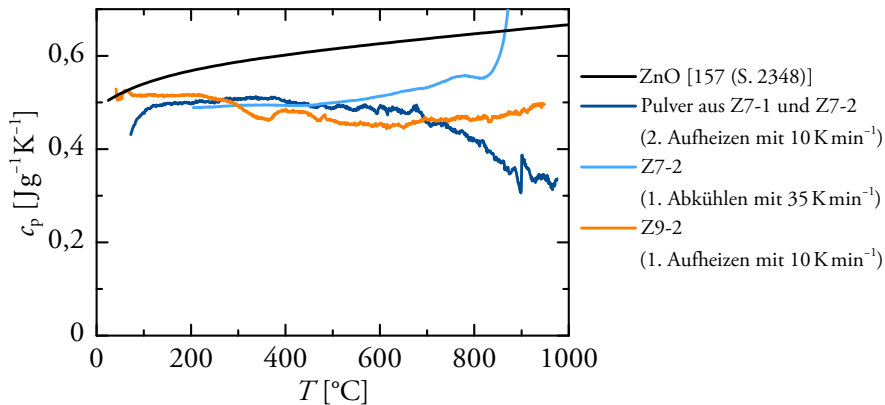


Abbildung 7.17:

Spezifische Wärmekapazitäten der Proben Z7-1, Z7-2 und Z9-2 in Abhängigkeit von der Temperatur nach Vergleich der DSC-Signale von Proben- und Referenzmaterialien.

Auf Grund der Abweichungen wird zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Literaturwert von Knacke *et al.* [157 (S. 2348)] verwendet. Laut Abschnitt 4.5 hat die Dotierung mit Aluminium bis zu einem Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Al}} \leq 2$ at% einen vernachlässigbaren Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität. Bei einem Stoffmengenanteil von $\chi_{\text{Al}} = 8$ at% ergibt sich eine systematische Unterschätzung²⁴, die hingenommen wird.

Aus den mittels Laserflash-Methode gemessenen, axialen Temperaturleitfähigkeiten werden nach Gleichung 5.12 die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Diese sind in Abbildung 7.18a) dargestellt. Anpassungen mit $\kappa \sim T^{-1}$ [57 (S. 48 – 50), 254 (S. 96)] gelingen gut. Der reziproke Zusammenhang zeigt den deutlichen, zunehmenden Beitrag der Streuung von Phononen an anderen Phononen (Umklappprozesse) bei hohen Temperaturen [254 (S. 96)]. Die Wärmeleitfähigkeiten der bei 700 °C verdichteten Proben sind deutlich geringer und kaum oder gar nicht abhängig von der Temperatur. Diese Proben enthalten eine deutlich höhere Dichte an mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen, Poren und Präzipitaten (siehe Abschnitt 7.3), welche die Streuung der Phononen dominieren (siehe Abschnitte 2.6.3 und 4.8).

Die Probe Z7-1 weist mit $1,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die geringste Wärmeleitfähigkeit auf. Sie unterschreitet die von Han *et al.* [28] berechnete untere Grenze für die Wärmeleitfähigkeit in aluminiumdotiertem, nanokristallinem Zinkoxid von $1,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ auf Grund ihres hohen Volumenanteils an Poren deutlich. Die Porosität ist allerdings nicht alleinige Ursache der geringen Wärmeleitfähigkeit von Probe Z7-1. Abbildung 7.18b) zeigt, dass sie auch die geringste Temperaturleitfähigkeit aller Proben aufweist. Die Trends in den Wärmeleitfähigkeiten spiegeln weitgehend die Trends in den Temperaturleitfähigkeiten wider. Nur die Probe

²⁴ Bei einem abgeschätzten Massenanteil der Spinellphase von ca. 9 wt% (siehe Tabelle A.1) ergibt sich eine Unterschätzung der spezifischen Wärmekapazität um ca. 4%.

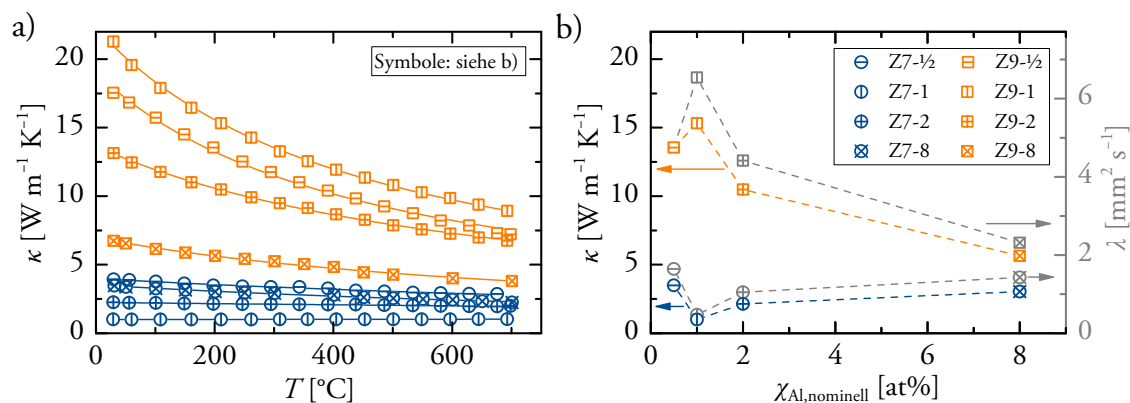


Abbildung 7.18:

- a) Wärmeleitfähigkeiten der dotierten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.
- b) Wärme- sowie Temperaturleitfähigkeiten bei 200 °C in Abhängigkeit vom nominellen Aluminiumanteil.

Abbildungsteil a) nach Abbildung 13 in [2] modifiziert und ergänzt.

Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

Z9- $\frac{1}{2}$ weist wegen ihrer vergleichsweise hohen Rohdichte eine Wärmeleitfähigkeit auf, die leicht oberhalb der Trends in den Temperaturleitfähigkeiten liegt.

Die Unterschiede in den Temperaturleitfähigkeiten sind auf die Unterschiede in den mikrostrukturellen Eigenschaften zurückzuführen. Die Abhängigkeiten lassen sich allerdings nicht genauer korrelieren, da die mittleren Korngrößen auf Grund der Anisotropie und der inhomogenen Verteilung nicht quantifiziert wurden (siehe Abschnitt 7.3).

Wenn der Phononentransport mit den elektrischen Transportkoeffizienten korreliert werden soll, ist einerseits zu beachten, dass sich die Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten auf die Volumenanteile der elektrisch leitfähigen Phase beziehen, während die elektrischen Leitfähigkeiten und die Wärmeleitfähigkeiten hinsichtlich der Gesamtvolumina inklusive Poren und Fremdphasenanteilen ausgewertet werden. Andererseits muss eine möglicherweise große Anisotropie in den senkrecht zueinander ausgerichteten Messachsen beachtet werden, auf Grund derer der Ladungsträgertransport in der Messrichtung der elektrischen Transportkoeffizienten begünstigt, aber der Phononentransport in der Messrichtung der Temperaturleitfähigkeit erschwert sein könnte (siehe Abschnitt 7.3): Insbesondere, wenn Schichten hoher Porosität senkrecht zum Temperaturgradienten ausgerichtet sind, gelten die im Unterkapitel 2.5 vorausgesetzten Annahmen nur noch eingeschränkt. Stattdessen könnten solche Schichten in einem Netzwerk von Wärmewiderständen als Bereiche hohen Widerstands betrachtet werden, die in Reihe mit gut verdichteten Schichten geringen Widerstands geschaltet sind. Dann wird der gesamte Wärmewiderstand von den porösen Schichten dominiert, und nicht nur proportional um den Volumenanteil der Poren erhöht.

Ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten (siehe Abbildung 7.18b)) mit den elektrischen Leitfähigkeiten (siehe Abbildung 7.13b)) ergibt nur eine teilweise Übereinstimmung der Trends. Zum einen sind die bei 700 °C verdichteten Proben jeweils weniger leitfähig als die bei 900 °C verdichteten Proben. Zum anderen nehmen die Leitfähigkeiten von Z9-1 über Z9-2 zu Z9-8 jeweils monoton ab. Die Probe Z9-½ weist sowohl eine geringere Wärme- und Temperaturleitfähigkeit als auch eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit (siehe Abbildung 7.14a)) auf als die Probe Z9-1. Die geringere Ladungsträgerbeweglichkeit der Probe Z9-½ entstammt ihrem höheren konstanten Streubeitrag (siehe Abbildung 7.15b)), welcher auf eine höhere Defektdichte hinweist. Die außergewöhnlich geringe Wärme- und Temperaturleitfähigkeit der Probe Z7-1 drückt sich hingegen nicht in einer verringerten Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Für diese Probe wird aber ein vergleichsweise großer Betrag des Ordinatenabschnitts des Seebeck-Koeffizienten festgestellt (siehe Abbildung 7.11b)), der somit eine Besonderheit dieser Probe bestätigt.

7.5.5 Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

Die dimensionslosen Gütezahlen aller Proben werden nach Gleichung 2.52 berechnet. Auf Grund der unterschiedlichen Messrichtungen des elektrischen Transports und des Wärmetransports sind dabei die möglichen Anisotropien jeder Probe zu beachten, die individuell unterschiedlich sein können. Eine rechnerische Korrektur ist nicht ohne Weiteres möglich, sodass die Gütezahlen der Proben weder untereinander noch mit Literaturwerten quantitativ vergleichbar sind.

Daher werden zunächst die Temperaturabhängigkeiten der Gütezahlen der Proben Z7-1 und Z9-1 betrachtet und mit Temperaturabhängigkeiten in der Literatur verglichen (siehe Abbildung 7.19). Dabei wird festgestellt, dass sowohl Jood *et al.* [26] als auch Nam *et al.* [27] Gütezahlen finden, die ab ca. 600 °C sehr stark zunehmen. Bei niedrigeren Temperaturen sind ihre Gütezahlen sehr gering. Eine über einen weiten Temperaturbereich hohe Gütezahl ist für die thermoelektrische Energiewandlung unter Nutzung großer Temperaturdifferenzen vorteilhaft, da dann auch Teilvolumina des thermoelektrischen Wandlermaterials, die sich nicht auf der optimalen Temperatur befinden, mit höherer Effizienz zur Energiewandlung beitragen können. Es ist davon auszugehen, dass auf Grund der vermuteten Anisotropien zwar die Zahlenwerte der Gütezahlen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben zu korrigieren sind, dass eine solche Korrektur aber die vergleichsweise geringen Temperaturabhängigkeiten nur wenig beeinflussen würde. Wie bei den Proben Z7-1 und Z9-1 beobachten auch Ohtaki *et al.* [24] eine vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit der Gütezahl

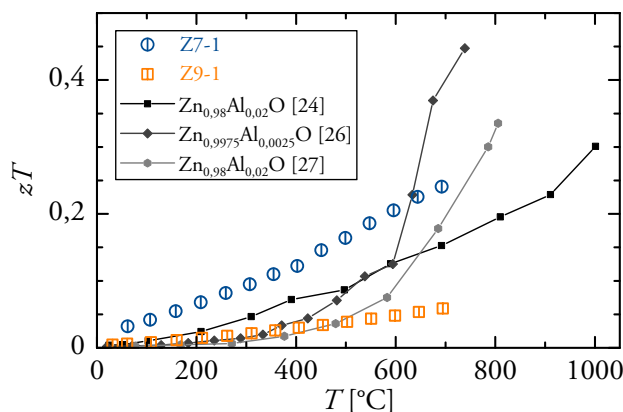


Abbildung 7.19:
Dimensionslose thermoelektrische Gütezahlen der Proben Z9-1 und Z7-1 in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich mit der Literatur.

Abbildung nach Abbildung 14 in [2] modifiziert und ergänzt.
Abdruck von *The Royal Society of Chemistry* genehmigt (Lizenz: CC BY-NC 3.0).

der in Abbildung 7.19 gezeigten Probe. Diese wird ebenfalls durch eine wenig temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit erreicht. Die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit wird durch einen hohen Leistungsfaktor ausgeglichen.

Die Probe Z7-1 weist unterhalb von 600 °C die höchsten literaturbekannten Gütezahlen auf. Bei 690 °C ist die Gütezahl maximal und beträgt $zT = 0,24$. Die hohe Gütezahl dieser Probe ist im Wesentlichen auf ihre äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen. Ihre elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich mit den anderen Proben nicht erhöht, sondern reiht sich entsprechend ihres Aluminiumanteils und ihrer Temperatur bei der Verdichtung ein. Auffällig ist hingegen der leicht erhöhte Betrag des Seebeck-Koeffizienten, der einen vergleichsweise hohen Leistungsfaktor zur Folge hat. Auch bei diesen Betrachtungen muss beachtet werden, dass die Probe eine Anisotropie aufweist, die einen erheblichen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben könnte.

Die Analyse der einzelnen Transportkoeffizienten zeigt, dass das Optimierungspotential der zugrunde liegenden Eigenschaften (Porosität, Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung und Fremdphasenanteil) nicht ausgeschöpft ist. Eine Optimierung ist allerdings wegen der wechselseitigen Abhängigkeiten kompliziert. Bereits hergestellte Proben können nachträglich hohen Temperaturen ausgesetzt werden, um ihre Eigenschaften zu optimieren [6, 8]. Solche Versuche werden im folgenden Unterkapitel vorgestellt.

7.6 Thermische Nachbehandlung

Nachträgliche thermische Behandlungen der verdichteten Proben könnten mit geringem Aufwand Wasser und Kohlenwasserstoffe entfernen, sodass selbst bei erstmaliger Messung der

thermoelektrischen Transportkoeffizienten reproduzierbare Werte erhalten werden. Weitere mögliche Auswirkungen thermischer Behandlungen auf die Eigenschaften der Proben können wie folgt zusammengefasst werden:

- Porosität: Bei hohen Temperaturen können die Proben weiter verdichtet werden. Die Verringerung der Porosität führt einerseits zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und zu einer höheren Temperaturleitfähigkeit, da der Anteil von als Streuzentren dienenden Poren verringert wird. Andererseits wird der Anteil nicht leitfähigen Volumens verringert, sodass die mittlere Ladungsträgerdichte und die volumetrische Wärmekapazität zunehmen. Eine nachträgliche Temperaturbehandlung zur Verdichtung, die auf die Anwendung einer Presskraft verzichtet, geht mit erheblichem Kornwachstum einher. Besser könnte eine hohe Rohdichte unter Erhaltung der Nanokristallinität durch die Verwendung höherer Heiz- und Kühlraten während des CAPAD-Prozesses erreicht werden (siehe Abschnitt 4.2). Der Verdichtungsprozess wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert.
- Mikrostruktur: Die Dichte an Kristalldefekten und Korngrenzen wird bei hohen Temperaturen verringert, da die Defekte ausheilen bzw. da die Körner wachsen (siehe Abschnitt 4.2). Dies erhöht die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Temperaturleitfähigkeit.
- Aluminiumverteilung und Fremdphase: Die Ladungsträgerdichte in den Proben ist deutlich höher als das Optimum für einen hohen Leistungsfaktor. Eine weitere Temperaturbehandlung mit ausreichender Aktivierung der Diffusion von Aluminium kann verwendet werden, damit Aluminium substitutionelle Gitterplätze verlässt (siehe Abschnitt 4.3). Die Ladungsträgerdichte wird auf diese Weise verringert, sofern nicht das Kornwachstum die Dichte an Präzipitationskeimen schneller verringert, und sofern nicht extrem hohe Temperaturen verwendet werden, die eine substitutionelle Lösung von Aluminium in Zinkoxid erlauben (siehe Abschnitt 4.1).
- Zink-Sauerstoff-Stöchiometrie: Der den Festkörper bei einer thermischen Behandlung umgebende Sauerstoffpartialdruck und der Partialdruck gasförmigen Zinks beeinflussen die Stöchiometrie des Oxids und damit die Ladungsträgerdichte (siehe Abschnitte 4.6 und 4.7). Der Einfluss verringert sich mit abnehmender Porosität des Festkörpers, da die innere Oberfläche abnimmt.

Neben der Verringerung des Aufwands zur Erlangung reproduzierbarer Messergebnisse sollen die thermischen Behandlungen vor allem die Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten optimieren, um die Leistungsfaktoren zu erhöhen. Zur Vermeidung übermäßigen Kornwachstums werden bei den thermischen Behandlungen hohe Heiz- und Kühlraten verwen-

det. Außerdem wird die Haltezeit bei der jeweiligen Haltetemperatur auf 20 Sekunden begrenzt. Da die Änderungen der Probeneigenschaften wesentlich deutlicher anhand der elektrischen Transportkoeffizienten überprüft werden können, wird auf die Darstellung und Diskussion der Wärmeleitfähigkeiten verzichtet.

7.6.1 Veränderung der Rohdichte

Die Rohdichten der einer RTA in Stickstoff unterzogenen Proben werden in Abbildung 7.20 mit ihren Rohdichten nach der Verdichtung mittels CAPAD verglichen und auf Grundlage von Abschnitt 4.2 diskutiert.

Die Rohdichte der undotierten Probe Z9-0 verbleibt bei ca. 93% ihrer Reindichte. Die RTA bei 1150 °C reicht nicht aus, um den Volumenanteil verbliebener Poren wesentlich zu verringern. Vermutlich würde eine weitere Verdichtung wegen der vergleichsweise großen und hochkristallinen Körner [2] eine deutlich längere Haltezeit oder eine höhere Temperatur benötigen. Die Probe Z9-8 zeigt eine ähnlich geringe Veränderung ihrer Rohdichte. Der Volumenanteil an Poren und Spinellpräzipitaten in der Probe Z9-8 nach dem CAPAD-Prozess ist allerdings deutlich höher und ihre mittlere Korngröße ist wesentlich geringer als in der Probe Z9-0 [2], sodass die weitere Verdichtung der Probe Z9-8 vermutlich durch die Präzipitate und eine verringerte Sinterspannung behindert wird.

Die Probe Z7-8 enthält nominell ebenfalls 8 at% Aluminium. Bei ihr führt aber die RTA bei 1150 °C zu einer wesentlichen Erhöhung der Rohdichte, die die Rohdichte der Probe Z9-8-R11,5 wesentlich übertrifft. Eine sehr ähnliche Rohdichte von etwa 87% der Reindichte von Zinkoxid wird von der Probe Z7-2-R11,5 erreicht. Bei den bei 700 °C verdichteten Proben scheint die Mikrostruktur noch nicht übermäßig durch den CAPAD-Prozess vorgegeben zu sein, sodass die RTA in der Lage ist, ihre Rohdichte zu erhöhen. Bei der Probe

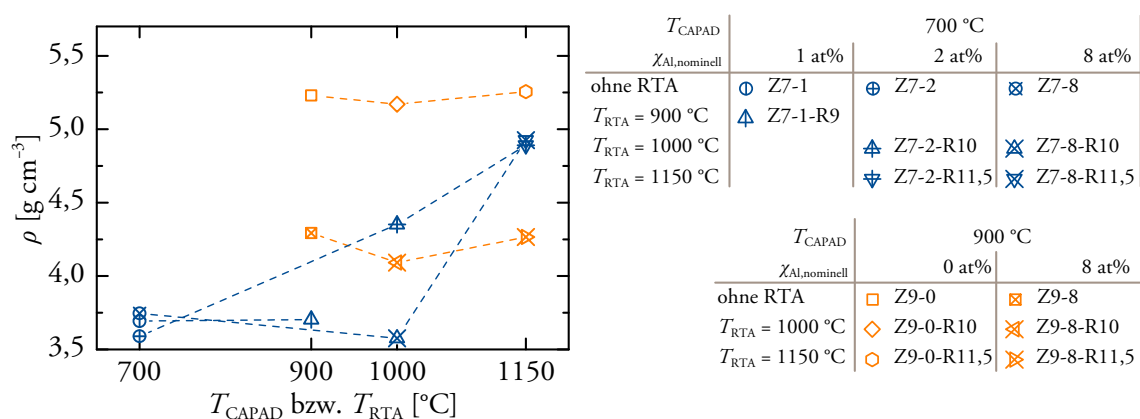


Abbildung 7.20:

Rohdichten nach Verdichtung mittels CAPAD bei 700 oder 900 °C und nach sukzessiver Behandlung mittels RTA in Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen.

Z7-2 gelingt dies bereits bei 1000 °C, während bei den mit nominell 8 at% Aluminium dotierten Proben sogar eine geringfügige Verringerung der Rohdichte nach dieser Behandlung beobachtet wird. Ein Teil dieser Verringerung kann durch die vermutete Erhöhung des Volumenanteils der Spinellphase erklärt werden. In der Probe Z7-2 steht zum einen deutlich weniger Aluminium zur Präzipitation in Form der Spinellphase zur Verfügung, zum anderen ist ihre Sinterspannung höher, sodass die Verdichtung bereits bei 1000 °C fortschreitet. Die RTA der Probe Z7-1 bei nur 900 °C hat hingegen keine signifikante Änderung der Rohdichte zur Folge.

7.6.2 Veränderung des Ladungsträgertransports

Aus den Steigungen der Seebeck-Koeffizienten der der RTA in Stickstoff unterzogenen Proben im Temperaturbereich von 100 – 400 °C werden die Ladungsträgerdichten berechnet und in Abbildung 7.21a) dargestellt. Die zugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten bei 200 °C sind in Abbildung 7.21b) gezeigt. Durch die RTA-Prozesse bei 1000 und 1150 °C werden die Ladungsträgerdichten der Proben Z7-2 und Z7-8 signifikant und zunehmend erhöht. Nach der RTA bei 1150 °C sind sie in beiden Proben 3,4-mal höher als nach dem CAPAD-Prozess. Die zugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten nehmen mit zunehmender Temperatur des vorangegangenen CAPAD- bzw. RTA-Prozesses ebenfalls signifikant zu.

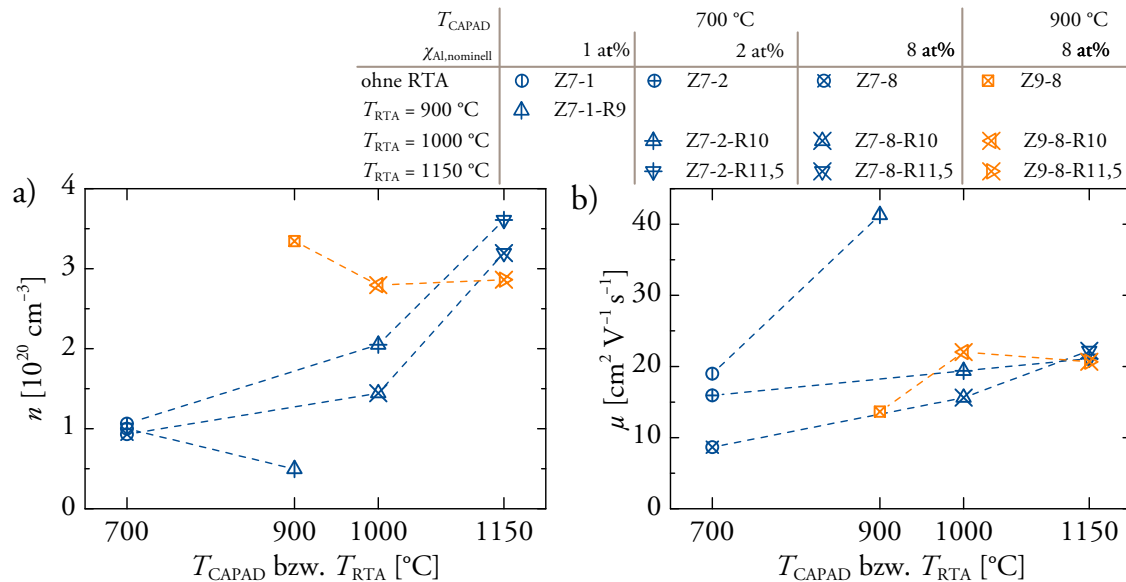


Abbildung 7.21:

- Ladungsträgerdichten und
- Ladungsträgerbeweglichkeiten in der leitfähigen Phase bei 200 °C nach Verdichtung mittels CAPAD bei 700 oder 900 °C und nach sukzessiver Behandlung mittels RTA in Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen.

Diese Zunahme geht mit der Verringerung der Porositäten einher. Zusätzlich wird eine deutliche Zunahme der mittleren Korndurchmesser vermutet: Das Kornwachstum könnte der Präzipitation von Aluminium in Form der Spinellphase entgegenwirken und dafür verantwortlich sein, dass durch die zusätzliche Temperaturbehandlung entgegen der thermodynamischen Gleichgewichtssituation sogar mehr Aluminium auf substitutionellen Gitterplätzen vorliegt.

In den Proben Z7-1 und Z9-8 wird die Ladungsträgerdichte durch die RTA bei 900 °C bzw. 1000 und 1150 °C verringert. Möglicherweise präzipitiert Aluminium in Form der Spinellphase. In diesen Proben könnten die Ladungsträgerbeweglichkeiten deshalb erhöht sein, da weniger Aluminiumatome (Punktdefekte) in der leitfähigen Phase enthalten sind. Kornwachstum scheint eine unwesentliche Rolle zu spielen, da entweder die Temperatur nicht ausreicht (Z7-1-R9) oder reichlich vorhandene Präzipitate das Wachstum behindern (Z9-8-R10 und Z9-8-R11,5).

Interessant ist, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten aller einer RTA bei 1150 °C unterzogenen Proben sehr ähnlich sind. Die Behandlungen scheinen vergleichbare Mikrostrukturen in der leitfähigen Phase zur Folge zu haben. Obwohl unterschiedliche Rohdichten beobachtet werden, scheinen die Größen- und räumlichen Verteilungen der Poren keine signifikanten Unterschiede in den Ladungsträgerbeweglichkeiten hervorzurufen.

Während jeder RTA in Stickstoff ist der den Festkörper umgebende Sauerstoffpartialdruck sehr gering, und mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte werden auf Grund der hohen Rate des Gasdurchflusses schnell abtransportiert. Je höher die Porosität des behandelten Festkörpers und je höher die Temperatur bei der RTA sind, desto deutlicher sollte sich der mögliche Einfluss in Abbildung 7.21a) widerspiegeln. In den dargestellten Ergebnissen ist eine solche direkte Korrelation nicht offensichtlich. Die Nichtstöchiometrie könnte einerseits zur Erhöhung der Ladungsträgerdichten der Proben Z7-2 und Z7-8 beitragen, als auch die Verringerung der Ladungsträgerdichten der Proben Z7-1 und Z9-8 abmildern.

Die Auswirkungen der Änderungen in den Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten auf die elektrischen Transportkoeffizienten lassen sich anhand der Darstellung nach Jonker nachvollziehen, die in Abbildung 7.22 gezeigt ist. Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte hat eine Verringerung des Seebeck-Koeffizienten zur Folge, sodass dessen Differenz zu seinem optimalen Wert nach Jonker ($-172,3 \mu\text{V K}^{-1}$) zunimmt. In der Folge verringert sich der Leistungsfaktor erheblich. Dies ist besonders gut am Beispiel der Probe Z7-8-R10 zu erkennen. Wird durch die RTA die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht, nimmt der Abszissenabschnitt der mit gegebener Steigung ($86,2 \mu\text{V K}^{-1}$) durch den jeweils zugehörigen Datenpunkt führenden Gerade zu. Dies führt zu einer Erhöhung des Leistungsfaktors, sofern der Seebeck-

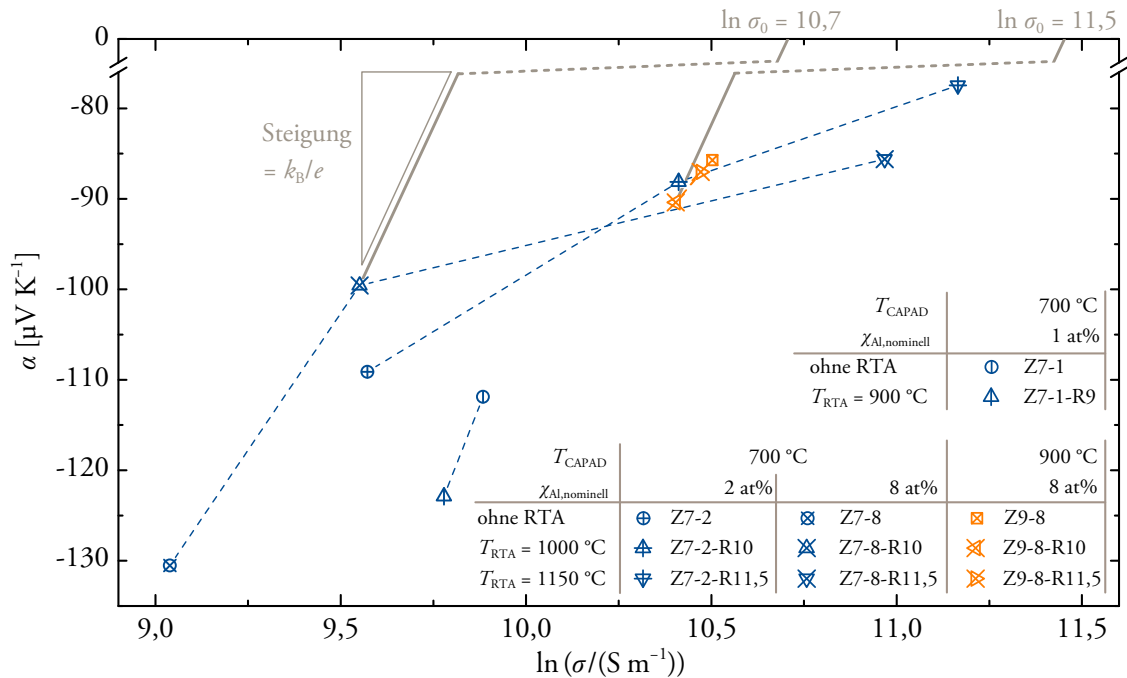


Abbildung 7.22:

Jonker-Diagramm der elektrischen Transportkoeffizienten bei 620 °C nach Verdichtung mittels CAPAD bei 700 oder 900 °C und nach sukzessiver Behandlung mittels RTA in Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gezeigten Geraden führen mit gegebener Steigung durch die Datenpunkte der Proben Z7-8-R10 und Z9-8-R10.

Koeffizient nicht übermäßig verringert wird. Eine solche Erhöhung des Leistungsfaktors ist bei den Proben Z7-2-R10, Z7-2-R11,5 und Z7-8-R11,5 zu beobachten. Eine RTA führt jedoch häufig auch zu einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, sodass die genauen Prozessparameter entscheiden, ob die thermoelektrische Gütezahl erhöht wird [8].

Die RTA der Probe Z9-8 ändert die elektrischen Transportkoeffizienten der Probe kaum. Ihre Rohdichte, ihre Ladungsträgerdichte und ihre Mikrostruktur sind durch den CAPAD-Prozess bereits weitgehend vorgegeben. Allein die Probe Z7-1-R9 weist eine deutliche Verringerung der Ladungsträgerdichte auf, die zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten führt. Die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei 200 °C lässt sich bei dieser Probe nicht zu einem erhöhten Abszissenabschnitt im Jonker-Diagramm bei 620 °C extrapolieren. Der Leistungsfaktor der Probe Z7-1-R9 bei 620 °C beträgt $0,27 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und ist um 9% höher als der Leistungsfaktor der Probe Z7-1. Bei unverändertem Abszissenabschnitt ($\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 11,2$) könnte ihr Leistungsfaktor durch die Optimierung der Ladungsträgerdichte um weitere 11% gesteigert werden.

Die Proben Z7-2-R11,5 und Z7-8-R11,5 weisen bei Abszissenabschnitten von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 12,1$ bzw. 12,0 die höchsten Leistungsfaktoren in diesem Vergleich auf

($\alpha^2\sigma = 0,42 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$), die bei optimaler Ladungsträgerdichte um 65% bzw. 48% höher sein könnten. Bei etwas höheren Temperaturen können laut Literatur Abszissenabschnitte von $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 12,4$ [24] oder $\ln(\sigma_0 / (\text{S m}^{-1})) = 12,8$ [82, 182] erreicht werden, wenn eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit [24, 209] in Kauf genommen wird (siehe auch Abschnitt 4.8).

Die Darstellung nach Jonker in Abbildung 7.22 stellt eine gute Orientierungshilfe zu den Änderungen in den elektrischen Transportkoeffizienten in Folge der RTA dar. Sie fördert zutage, dass die Proben auf Grund der großen Unterschiede in ihren Eigenschaften sehr unterschiedliche Veränderungen erfahren. Es wird deutlich, dass die Ladungsträgerdichten mittels der verwendeten Parameter nicht wesentlich verringert werden können oder sogar deutlich erhöht werden.

Da die Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Transportkoeffizienten keine Besonderheiten aufweisen und den Abhängigkeiten in den Abbildungen 7.10 und 7.13 ähneln [8], wird davon ausgegangen, dass die gezeigten Ergebnisse bei Beschränkung der maximalen Temperatur auf 700 °C reproduzierbar sind. Der kurze RTA-Prozess scheint in der Lage zu sein, Wasser und Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Die Verringerung des Aufwands zur Erlangung reproduzierbarer Messergebnisse wird zwar erreicht, die verwendete Temperaturbehandlung verändert aber die Probeneigenschaften deutlich, sodass möglicherweise eine längere Behandlung bei einer niedrigeren Temperatur vorzuziehen ist.

7.6.3 Veränderung unter Dauerbehandlung

Die elektrischen Transportkoeffizienten der Probe Z9-1/2 werden *in situ* bei 820 °C über mehrere Stunden in Helium bei einem Druck von 10 kPa gemessen. Da die Probe Z9-1/2 bei 900 °C verdichtet wurde und die geringste Porosität aufweist, ist sie vermutlich die thermisch stabilste Probe. Abbildung 7.23a) zeigt, dass der Betrag des Seebeck-Koeffizienten mit der Zeit zunimmt. Vermutlich verlässt Aluminium substitutionelle Gitterplätze in der Zinkoxidphase, ohne dass wesentliches Kornwachstum stattfindet, sodass die Ladungsträgerdichte verringert wird. Diese Verringerung ohne Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit könnte auch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und des Leistungsfaktors (siehe Abbildung 7.23b) bzw. c)) mit der Zeit erklären.

Dem wirkt möglicherweise eine gleichzeitige Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch eine zunehmende Nichtstöchiometrie entgegen, welche durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck und das große Kammervolumen bedingt wird. Diese scheint aber im Vergleich mit dem Verlassen substitutioneller Gitterplätze durch den Dotierstoff vernachlässigbar zu sein.

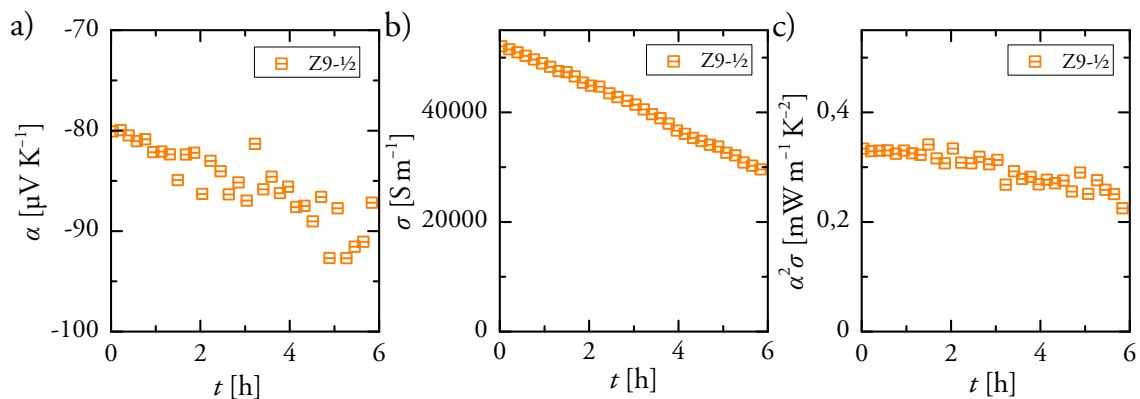


Abbildung 7.23:

- a) Seebeck-Koeffizient,
- b) elektrische Leitfähigkeit und
- c) Leistungsfaktor der Probe Z9-1/2 bei 820 °C in Abhängigkeit von der Zeit.

Die verwendete Temperatur erscheint geeignet, um die Ladungsträgerdichte ohne wesentliches Kornwachstum zu verringern. Allerdings waren die Körner in der Probe Z9-1/2 bereits vor der *in situ* Messung vergleichsweise groß, sodass ein mögliches Wachstum weniger auffällt als bei Proben mit kleineren Körnern. Sollten ähnlich lange Prozesse zur Optimierung eingesetzt werden, muss bedacht werden, dass eine Zersetzung des Oxids verhindert werden muss. Für den Dauereinsatz als thermoelektrisches Wandlermaterial ist die verwendete Temperatur selbst mit geeigneter Verkapselung zu hoch, da Aluminium nicht kinetisch am Anstreben seiner sehr geringen Löslichkeitsgrenze gehindert wird.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

8.1.1 Diamant als thermoelektrisches Wandlermaterial

Mittels chemischer Gasphasenabscheidung wurden acht freistehende Folien aus bordotiertem Diamant in zwei unterschiedlichen Anlagen hergestellt.

Bei dem Vergleich ihrer Boranteile mit den thermoelektrischen Eigenschaften fällt auf, dass die Dotiereffizienzen nur 8 – 18 at% betragen. Die Auswertung der Abhängigkeiten der Dotiereffizienzen, der chemischen Zusammensetzung und der Korngrößen von den Syntheseparametern führt zu der Vermutung, dass in Folien mit geringerer Dotiereffizienz gleichermaßen der Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff erhöht ist. Wahrscheinlich bestehen die Korngrenzen bevorzugt aus *trans*-Polyethin-Strukturen, wenn sich während der Synthese ein geringer Volumenanteil des borhaltigen Vorstufenmoleküls in der Atmosphäre befand. Wenn dieser Volumenanteil vergleichsweise hoch war, bestehen die Korngrenzen vorzugsweise aus graphitischem Kohlenstoff; bei mittlerem Volumenanteil ergeben sich besonders schmale Korngrenzen, die gleichermaßen *trans*-Polyethin und graphitischen Kohlenstoff enthalten.

Bei hohen Temperaturen betragen die Seebeck-Koeffizienten in allen Folien 100 – 300 $\mu V K^{-1}$, was für die prinzipielle Anwendbarkeit von Diamant als thermoelektrisches Wandlermaterial spricht. Die geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten um $1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ haben allerdings zur Folge, dass die elektrischen Leitfähigkeiten und die Leistungsfaktoren etwa eine Größenordnung geringer sind als jene aktueller thermoelektrischer Wandlermaterialien. Die Streuung der Ladungsträger an geladenen Korngrenzen hat einen erheblichen Anteil an der gesamten Streuung, wenn der Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff hoch ist. An graphitischem Kohlenstoff streuen die Ladungsträger weniger als an *trans*-Polyethin-Strukturen. Höhere Ladungsträgerdichten verringern den Einfluss der Streuung an geladenen Korngrenzen. Dies und die schmalen Korngrenzen führen dazu, dass die Folien mit den höchsten Diamantanteilen die höchsten Beweglichkeiten aufweisen.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Folien nehmen zwar mit abnehmender Korngröße ab, hängen aber deutlich weniger von den genauen Eigenschaften der Korngrenzen ab als die Beweglichkeiten. Daher weisen die Folien mit den geringsten Anteilen an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff die höchsten thermoelektrischen Gütezahlen auf. Auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeiten sind die dimensionslosen Gütezahlen in allen Folien selbst bei hohen Temperaturen geringer als 0,008. Damit scheinen mögliche Anwendungen auf Nischen beschränkt, die eine herausragende chemische, mechanische oder thermische Stabilität verlangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermoelektrische Gütezahl von nanokristallinem Diamant erstmals in denselben Folien und in derselben Richtung evaluiert. Die in der Literatur gegebene Motivation einer möglicherweise sehr hohen Gütezahl kann vorerst nicht bestätigt werden: Für einen Phonon-*Drag*-Effekt sind die Ladungsträgerdichten zu hoch, und in ultrananokristallinem Diamant wird wahrscheinlich der hohe Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff die Beweglichkeit deutlicher einschränken als die Wärmeleitfähigkeit.

8.1.2 Zinkoxid als thermoelektrisches Wandlermaterial

Mittels chemischer Gasphasensynthese wurden aluminiumdotierte Zinkoxidnanopartikel hergestellt. Die Partikel wurden stromaktiviert und druckassistent verdichtet. Diese Prozesskette wurde erstmalig auf Zinkoxid angewendet. Ihre erfolgreiche Übertragung resultiert in ausgedehnten, mechanisch stabilen Festkörpern mit nanokristalliner Mikrostruktur.

Neben der elektrisch leitfähigen Zinkoxidphase enthalten die Proben wesentliche, elektrisch nicht leitfähige Volumenanteile in Form von Poren und Spinellpräzipitaten. Durch Dichtemessungen und Annahmen zur Löslichkeit von Aluminium werden die einzelnen Volumenanteile quantifiziert, um sie mit den thermoelektrischen Transportkoeffizienten zu korrelieren. Entgegen den Erkenntnissen aus der Literatur weisen die nicht leitfähigen Volumenanteile eine inhomogene räumliche Verteilung auf. Sie ordnen sich schichtartig senkrecht zur Richtung von Presskraft und Strom bei der Verdichtung an, sodass sich eine anisotrope Mikrostruktur ergibt.

Nach der Beseitigung von Verunreinigungen (Entfernung von Wasser bei Temperaturen bis etwa 300 °C, Entfernung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen bis etwa 600 °C), welche während der Probenvorbereitung bzw. im Herstellungsprozess eingebracht wurden, können die thermoelektrischen Transportkoeffizienten weitgehend reproduzierbar gemessen werden. Bei Begrenzung der maximalen Temperatur auf 680 °C verbleiben dennoch kleine, systematisch fortschreitende Änderungen mit jedem erneuten Erhitzen. Diese werden fortschreitenden chemischen Änderungen in den Festkörpern (Diffusion von verbliebenen Verunreinigungen, von Dotierstoff oder von Zink und Sauerstoff) zugeschrieben.

Die Beträge der Seebeck-Koeffizienten befinden sich im Vergleich mit der Literatur in einem unteren bis mittleren Bereich, weil die Ladungsträgerdichten in der leitfähigen Phase vergleichsweise hoch sind. Sowohl die Seebeck-Koeffizienten als auch die elektrischen Leitfähigkeiten weisen metallische Temperaturabhängigkeiten auf. Die Analyse der Ladungsträgerbeweglichkeiten nach der matthiessenschen Regel zeigt aber, dass auch in Zinkoxid (wie in Diamant) die konstanten Streubeiträge und die temperaturabhängige Streuung an geladenen Korngrenzen nicht vernachlässigbar sind. Die konstanten Streubeiträge korrelieren mit den für sie verantwortlichen Defekten der Mikrostruktur. Die Analyse des Streubeitrags an geladenen Korngrenzen ergibt effektive Korngrößen, die sowohl von den tatsächlichen Korngrößen als auch von den Ladungsträgerdichten abhängen.

Im Vergleich mit Literaturwerten sind die elektrischen Leitfähigkeiten teilweise sehr hoch ($> 10^5 \text{ S m}^{-1}$), obwohl sie durch nicht leitfähige Volumenanteile unmittelbar verringert werden. Bei der Betrachtung der Ladungsträgerbeweglichkeiten entfällt der unmittelbare Einfluss des nicht für den Ladungsträgertransport zur Verfügung stehenden Volumens, sodass deutlich wird, dass die Ladungsträger erheblich an den Oberflächen von Poren und Präzipitaten streuen. Die elektrischen Leitfähigkeiten werden also auf Grund der nicht leitfähigen Volumenanteile in zweifacher Hinsicht reduziert. Zudem sind die Ladungsträgerdichten in der leitfähigen Phase für optimale Seebeck-Koeffizienten zu hoch, sodass das gesamte Optimierungspotential bezüglich der Leistungsfaktoren als erheblich eingeschätzt wird.

Die parallel zur Richtung von Presskraft und Strom bei der Verdichtung gemessenen Wärmeleitfähigkeiten sind zum Teil äußerst gering. Dies liegt vor allem an den Poren und ihrer Verteilung in der Mikrostruktur, wobei deren Anisotropie eine zusätzliche Rolle spielt. Da die Anisotropiefaktoren der Wärmeleitfähigkeiten nicht quantifiziert wurden, werden die dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahlen trotz der unterschiedlichen Messrichtungen von Leistungsfaktoren und Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die Gütezahlen weisen vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeiten auf, was vorteilhaft für die Anwendung des Materials in einer großen Temperaturdifferenz ist. Die unkorrigierte, dimensionslose thermoelektrische Gütezahl der Probe Z7-1 ist zwischen Zimmertemperatur und 600°C die höchste bisher berichtete für aluminiumdotiertes Zinkoxid. Bei 680°C beträgt sie 0,24. Während der Einfluss der Korrektur um die Anisotropie auf die Zahlenwerte erheblich sein mag, dürfte die Korrektur die Temperaturabhängigkeiten nur wenig ändern.

Rasche thermische Behandlungen der Zinkoxidproben sind geeignet, nach Abschluss des Herstellungsprozesses die Probeneigenschaften zu verändern. Eine simultane Optimierung der Rohdichte, der Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgerbeweglichkeit gelang bei den

gewählten Prozessparametern jedoch nicht. Aussichtsreicher ist die Optimierung des Herstellungsprozesses, da die Variation eines Parameters innerhalb des *bottom-up*-Ansatzes einen individuelleren Einfluss auf eine einzelne Eigenschaft des Festkörpers nehmen kann.

Die dauerhafte Anwendungstemperatur des nanokristallinen, hochdotierten Zinkoxids darf etwa 500 – 600 °C wahrscheinlich nicht wesentlich überschreiten, da die Diffusion von Aluminium und die Bildung der Spinellphase in der defektreichen Umgebung begünstigt sind. Bei noch höheren Temperaturen ist zudem deutliches Kornwachstum zu erwarten. Eine Verkapselung ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre empfehlenswert, um die Stöchiometrie von Zink und Sauerstoff zu erhalten.

8.1.3 Diamant als Referenzmaterial für Zinkoxid

Die untersuchten Diamantfolien sind nicht porös, thermisch stabil, hochdotiert und nanokristallin. Die Analyse ihrer thermoelektrischen Eigenschaften ist hilfreich, um die Transportkoeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeiten in weniger optimalen, aber dennoch vergleichbaren Halbleitern mit großer Bandlücke nachvollziehen zu können.

Bezüglich des Zinkoxids ist insbesondere die Streuung von Ladungsträgern an geladenen Korngrenzen von Interesse. Nach Abzug des Streubeitrags an Phononen weisen sowohl Diamant als auch Zinkoxid ähnliche Temperaturabhängigkeiten der verbleibenden Streubeiträge auf. Dies bestätigt die Vergleichbarkeit der Mechanismen, die die Ladungsträgerbeweglichkeit einschränken. Die Streuung an geladenen Korngrenzen ist nicht vernachlässigbar, obwohl die hohen Ladungsträgerdichten in beiden Materialien sehr geringe Aktivierungsenergien zur Folge haben.

Um die elektrischen Leitfähigkeiten und Leistungsfaktoren unterschiedlicher Proben desselben Materials vergleichen zu können, müssen die Proben vergleichbare Volumenanteile der leitfähigen Phase aufweisen. Die Dichten der Diamantfolien sind einander ausreichend ähnlich, wohingegen die nicht leitfähigen Volumenanteile in den Zinkoxidproben so unterschiedlich sind, dass die elektrischen Leitfähigkeiten und Leistungsfaktoren dieser Proben nur eingeschränkt miteinander verglichen werden können.

8.2 Ausblick

8.2.1 Optimierungsvorschläge zur Herstellung von Diamant

Für eine vergleichsweise hohe thermoelektrische Gütezahl in Diamant ist es günstig, wenn die Folien etwa 1,5 at% Bor enthalten. Dann ist die Dotiereffizienz erhöht und die Korngrenzen sind schmal. Eine Erhöhung der Korngrenzendichte ist schwierig zu realisieren, ohne den Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zu erhöhen. Wie ansatzweise anhand der Folie

B2 gezeigt, kann ein erhöhter Volumenanteil an Methan in der Atmosphäre während der Abscheidung zu vergleichsweise kleinen Körnern mit schmalen Korngrenzen führen, wenn die weiteren Prozessparameter günstig gewählt sind. Eine weitere Optimierung wird von Dipl.-Ing. Jonas Fecher, AG Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (PD Dr. Stefan Rosiwal), *Universität Erlangen-Nürnberg*, durchgeführt. Er erprobt ebenfalls eine synthetische Anreicherung des Diamants mit ^{13}C -Isotopen zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit [279, 280, 1].

8.2.2 Optimierungsvorschläge zur Herstellung von Zinkoxid

Der wichtigste Ansatz zur Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl des Zinkoxids ist die Verringerung der Porosität. Dazu ist eine Optimierung des Verdichtungsprozesses notwendig. Besonders aussichtsreich sind ein höherer Pressdruck (siehe Abschnitt 7.2) und eine höhere Heizrate (siehe Abschnitt 4.2). Ein mechanisch stabileres Tiegelmateriale als das bisher verwendete Graphit ist einerseits notwendig, um einen höheren Pressdruck zu erreichen. Andererseits erscheint es günstig, die reduzierenden Eigenschaften von Graphit zu vermeiden, um die Stöchiometrie der Zinkoxidnanopartikel beizubehalten. Die Haltetemperatur, die Haltezeit und die Kühlrate sind anzupassen, um eine geringe Porosität, kleine Körner und eine optimale Menge an fein verteilten Spinellpräzipitaten zu erhalten. Eine hohe Rohdichte könnte zudem eine Verringerung der Anisotropie der Mikrostruktur zur Folge haben. Eine weitere Verringerung der Anisotropie könnte erreicht werden, indem die Presskraft isotrop angewendet wird, oder indem der durch das zu verdichtende Pulver fließende Strom reduziert wird.

Bei der chemischen Gasphasensynthese der Nanopartikel bietet die Optimierung des Aluminiumanteils das größte Verbesserungspotential. Für ein optimales Verhältnis von Seebeck-Koeffizient zu elektrischer Leitfähigkeit ist eine Verringerung der Ladungsträgerdichte notwendig. Diese kann am einfachsten erreicht werden, indem der Anteil des aluminiumhaltigen Vorstufenmoleküls während der Partikelsynthese verringert wird. Ein leichter Überschuss jenseits der gewünschten Aluminiumkonzentration ist dennoch günstig, um das Kornwachstum während der Synthese und der Verdichtung zu behindern, und um Phononen an kleinen, gleichmäßig im verdichteten Festkörper verteilten Spinellpräzipitaten zu streuen (siehe Abschnitt 4.8). Sofern die beobachtete Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen aus der chemischen Gasphasensynthese stammt, ist vermutlich eine Anpassung der Parameter geeignet, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen.

Literaturverzeichnis

- [1] Engenhorst, M.; Fecher, J.; Notthoff, C.; Schierning, G.; Schmechel, R.; Rosiwal, S. M.: „Thermoelectric Transport Properties of Boron-doped Nanocrystalline Diamond Foils“, *Carbon* **81** (2015), S. 650 – 662.
- [2] Gautam, D.; Engenhorst, M.; Schilling, C.; Schierning, G.; Schmechel, R.; Winterer, M.: „Thermoelectric Properties of Pulsed Current Sintered Nanocrystalline Al-doped ZnO by Chemical Vapour Synthesis“, *J. Mater. Chem. A* **3**:1 (2015), S. 189 – 197.
- [3] Schierning, G.; Theissmann, R.; Stein, N.; Petermann, N.; Becker, A.; Engenhorst, M.; Kessler, V.; Geller, M.; Beckel, A.; Wiggers, H.; Schmechel, R.: „Role of Oxygen on Microstructure and Thermoelectric Properties of Silicon Nanocomposites“, *J. Appl. Phys.* **110**:11 (2011), S. 113515.
- [4] Kessler, V.; Dehnen, M.; Chavez, R.; Engenhorst, M.; Stötzel, J.; Petermann, N.; Hesse, K.; Hülser, T.; Spree, M.; Stiewe, C.; Ziolkowski, P.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Fabrication of High-Temperature-Stable Thermoelectric Generator Modules Based on Nanocrystalline Silicon“, *J. Electron. Mater.* **43**:5 (2014), S. 1389 – 1396.
- [5] Becker, A.; Angst, S.; Schmitz, A.; Engenhorst, M.; Stötzel, J.; Gautam, D.; Wiggers, H.; Wolf, D. E.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „The Effect of Peltier Heat During Current Activated Densification“, *Appl. Phys. Lett.* **101**:1 (2012), S. 13113.
- [6] Schulz, S.; Heimann, S.; Friedrich, J.; Engenhorst, M.; Schierning, G.; Assenmacher, W.: „Synthesis of Hexagonal Sb₂Te₃ Nanoplates by Thermal Decomposition of the Single-Source Precursor (Et₂Sb)₂Te“, *Chem. Mater.* **24**:11 (2012), S. 2228 – 2234.
- [7] Fellingner, T.-P.; Su, D. S.; Engenhorst, M.; Gautam, D.; Schlögl, R.; Antonietti, M.: „Thermolytic Synthesis of Graphitic Boron Carbon Nitride from an Ionic Liquid Precursor: Mechanism, Structure Analysis and Electronic Properties“, *J. Mater. Chem.* **22**:45 (2012), S. 23996 – 24005.
- [8] Engenhorst, M.; Gautam, D.; Schilling, C.; Winterer, M.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Impact of Rapid Thermal Annealing on Thermoelectric Properties of Bulk Nanostructured Zinc Oxide“, In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1543** (2013), S. 99 – 104.

-
- [9] Intergovernmental Panel on Climate Change: „Climate Change 2014 – Synthesis Report“, IPCC, Genf, Schweiz, 2015.
- [10] UN Sustainable Energy for All Initiative: „Global Energy Efficiency Accelerator Platform – Industrial Energy Efficiency“, <http://www.se4all.org/energyefficiencyplatform/industrial-energy-efficiency>. SE4All, Wien, Österreich, 06.2015 – zuletzt abgerufen am 02.12.2015.
- [11] International Energy Agency: „World Energy Outlook 2013“, IEA Publications, Paris, Frankreich, 2013.
- [12] International Energy Agency: „Tracking Clean Energy Progress 2014“, <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/tracking-clean-energy-progress-2014.html>. IEA Publications, Paris, Frankreich, 05.2014 – zuletzt abgerufen am 02.12.2015.
- [13] Yazawa, K.; Shakouri, A.: „Cost-Efficiency Trade-off and the Design of Thermoelectric Power Generators“, *Environ. Sci. Technol.* **45**:17 (2011), S. 7548 – 7553.
- [14] LeBlanc, S.; Yee, S. K.; Scullin, M. L.; Dames, C.; Goodson, K. E.: „Material and Manufacturing Cost Considerations for Thermoelectrics“, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **32** (2014), S. 313 – 327.
- [15] Abelson, R. D.: „Space Missions and Applications“, In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika (2006), S. 56-1 – 56-29.
- [16] Yadav, G. G.; Susoreny, J. A.; Zhang, G.; Yang, H.; Wu, Y.: „Nanostructure-Based Thermoelectric Conversion: An Insight into the Feasibility and Sustainability for Large-Scale Deployment“, *Nanoscale* **3**:9 (2011), S. 3555 – 3562.
- [17] Vineis, C. J.; Shakouri, A.; Majumdar, A.; Kanatzidis, M. G.: „Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features“, *Adv. Mater.* **22**:36 (2010), S. 3970 – 3980.
- [18] Snyder, G. J.; Toberer, E. S.: „Complex Thermoelectric Materials“, *Nat. Mater.* **7**:2 (2008), S. 105 – 114.
- [19] Zhao, L.-D.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G.: „The Panoscopic Approach to High Performance Thermoelectrics“, *Energy Environ. Sci.* **7**:1 (2014), S. 251 – 268.
- [20] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S.: „Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit“, *Phys. Rev. B* **47**:19 (1993), S. 12727 – 12731.
- [21] Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P.: „New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials“, *Adv. Mater.* **19**:8 (2007), S. 1043 – 1053.
- [22] Minnich, A. J.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G.: „Bulk Nanostructured Thermoelectric Materials: Current Research and Future Prospects“, *Energy Environ. Sci.* **2**:5 (2009), S. 466 – 479.

- [23] Koumoto, K.; Terasaki, I.; Ohtaki, M.; Funahashi, R.: „Oxide Thermoelectrics“, In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika (2006), S. 35-1 – 35-15.
- [24] Ohtaki, M.; Tsubota, T.; Eguchi, K.; Arai, H.: „High-Temperature Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ “, *J. Appl. Phys.* **79**:3 (1996), S. 1816 – 1818.
- [25] Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K.: „High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics“, *J. Electron. Mater.* **38**:7 (2009), S. 1234 – 1238.
- [26] Jood, P.; Mehta, R. J.; Zhang, Y.; Peleckis, G.; Wang, X.; Siegel, R. W.; Borca-Tasciuc, T.; Dou, S. X.; Ramanath, G.: „Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties“, *Nano Lett.* **11**:10 (2011), S. 4337 – 4342.
- [27] Nam, W. H.; Lim, Y. S.; Choi, S.-M.; Seo, W.-S.; Lee, J. Y.: „High-Temperature Charge Transport and Thermoelectric Properties of a Degenerately Al-Doped ZnO Nanocomposite“, *J. Mater. Chem.* **22**:29 (2012), S. 14633 – 14638.
- [28] Han, L.; Nong, N. van; Zhang, W.; Le Hung, T.; Holgate, T.; Tashiro, K.; Ohtaki, M.; Pryds, N.; Linderöth, S.: „Effects of Morphology on the Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO“, *RSC Adv.* **4**:24 (2014), S. 12353 – 12361.
- [29] Winterer, M.: „Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure“, Springer, Berlin, Deutschland, 2002.
- [30] Nielsch, K.; Bachmann, J.; Kimling, J.; Böttner, H.: „Thermoelectric Nanostructures: From Physical Model Systems towards Nanograined Composites“, *Adv. Energy Mater.* **1**:5 (2011), S. 713 – 731.
- [31] Schilling, C.; Zähres, M.; Mayer, C.; Winterer, M.: „Aluminum-Doped ZnO Nanoparticles: Gas-Phase Synthesis and Dopant Location“, *J. Nanopart. Res.* **16**:7 (2014), S. 2506.
- [32] Petermann, N.; Stötzel, J.; Stein, N.; Kessler, V.; Wiggers, H.; Theissmann, R.; Schiering, G.; Schmechel, R.: „Thermoelectrics from Silicon Nanoparticles: The Influence of Native Oxide“, *Eur. Phys. J. B* **88**:6 (2015), S. 163-1 – 163-6.
- [33] Revin, O. G.: „Seebeck Effect in Synthetic *p*-Type Diamonds“, *Sov. Phys. Semicond.* **21**:12 (1987), S. 1341 – 1342.
- [34] Gruen, D. M.: „Electron Transport and the Potential of Ultrananocrystalline Diamond as a Thermoelectric Material“, In: Shenderova, O. A.; Gruen, D. M. (Hrsg.): *Ultrananocrystalline Diamond*. William Andrew, Norwich, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (2006), S. 157 – 184.
- [35] Eidelman, E. D.; Vul', A. Y.: „The Strong Thermoelectric Effect in Nanocarbon Generated by the Ballistic Phonon Drag of Electrons“, *J. Phys. Condens. Matter* **19**:26 (2007), S. 266210.
- [36] Krüger, A.: „Neue Kohlenstoffmaterialien“, B.G. Teubner, Wiesbaden, Deutschland, 2007.

-
- [37] Williams, O. A.: „Nanocrystalline Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **20**:5-6 (2011), S. 621 – 640.
- [38] Gildenblat, G. S.; Grot, S. A.; Badzian, A.: „The Electrical Properties and Device Applications of Homoepitaxial and Polycrystalline Diamond Films“, *Proc. IEEE* **79**:5 (1991), S. 647 – 668.
- [39] Tankala, K.; DebRoy, T.; Alam, M.: „Oxidation of Diamond Films Synthesized by Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition“, *J. Mater. Res.* **5**:11 (1990), S. 2483 – 2489.
- [40] Sung, T.; Popovici, G.; Prelas, M. A.; Wilson, R. G.: „Boron Diffusion Coefficient in Diamond“, In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **416** (1995), S. 467 – 470.
- [41] Zhu, W.: „Defects in Diamond“, In: Pan, L. S.; Kania, D. R. (Hrsg.): *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Kluwer, Boston, MA, Vereinigte Staaten von Amerika (1995), S. 175 – 239.
- [42] Janotti, A.; Walle, C. G. van de: „Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor“, *Rep. Prog. Phys.* **72**:12 (2009), S. 126501.
- [43] Hauße, K.; Vierk, A. L.: „Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd mit Fremdoxydzusätzen“, *Z. Phys. Chem.* **196** (1950), S. 160 – 180.
- [44] Ali, M.; Friedenberger, N.; Spasova, M.; Winterer, M.: „A Novel Approach for Chemical Vapor Synthesis of ZnO Nanocrystals: Optimization of Yield, Crystallinity“, *Chem. Vap. Deposition* **15**:7-9 (2009), S. 192 – 198.
- [45] Hartner, S.; Ali, M.; Schulz, C.; Winterer, M.; Wiggers, H.: „Electrical Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide (AZO) Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Synthesis“, *Nanotechnology* **20**:44 (2009), S. 445701.
- [46] Turkevich, V. Z.; Solozhenko, V. L.: „Thermodynamic Calculation of the B-C System at Pressures to 24 GPa“, *J. Superhard Mater.* **36**:5 (2014), S. 358 – 360.
- [47] Hansson, R.; Hayes, P. C.; Jak, E.: „Experimental Study of Phase Equilibria in the Al-Fe-Zn-O System in Air“, *Metall. Mater. Trans. B* **35**:4 (2004), S. 633 – 642.
- [48] Chen, Y.-H.; Hu, C.-T.; Lin, I.-N.: „Defect Structure and Electron Field-Emission Properties of Boron-Doped Diamond Films“, *Appl. Phys. Lett.* **75**:18 (1999), S. 2857 – 2859.
- [49] Sze, S. M.; Ng, K. K.: „Physics of Semiconductor Devices“, 3. Auflage. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, Vereinigte Staaten von Amerika, 2007.
- [50] Fong, C. Y.; Klein, B. M.: „Electronic and Vibrational Properties of Bulk Diamond“, In: Pan, L. S.; Kania, D. R. (Hrsg.): *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Kluwer, Boston, MA, Vereinigte Staaten von Amerika (1995), S. 1 – 29.
- [51] Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H.: „A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices“, *J. Appl. Phys.* **98**:4 (2005), S. 41301.

- [52] Drude, P.: „Zur Elektronentheorie der Metalle – I. Teil“, *Ann. Phys. (Berlin)* **306**:3 (1900), S. 566 – 613.
- [53] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.: „Festkörperphysik“, Oldenbourg, München, Deutschland, 2001.
- [54] Ohm, G. S.: „Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contactelektricität leiten, nebst einem Entwurfe zu einer Theorie des Voltaschen Apparates und des Schweiggerschen Multipliers“, *Journal für Chemie und Physik* **46** (1826), S. 137 – 166.
- [55] Ibach, H.; Lüth, H.: „Festkörperphysik“, 6. Auflage. Springer, Berlin, Deutschland, 2002.
- [56] Uher, C.: „Thermal Conductivity of Metals“, In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal Conductivity*. Kluwer/Plenum, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (2004), S. 21 – 91.
- [57] Berman, R.: „Thermal Conduction in Solids“, Clarendon/Oxford University Press, Oxford, Vereinigtes Königreich, 1976.
- [58] Hutson, A. R.: „Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals“, *Phys. Rev.* **108**:2 (1957), S. 222 – 230.
- [59] Ellmer, K.: „Electrical Properties“, In: Ellmer, K.; Klein, A.; Rech, B. (Hrsg.): *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, Berlin, Deutschland (2008), S. 35 – 78.
- [60] Chopra, K. L.; Major, S.; Pandya, D. K.: „Transparent Conductors – a Status Review“, *Thin Solid Films* **102**:1 (1983), S. 1 – 46.
- [61] Ellmer, K.; Mientus, R.: „Carrier Transport in Polycrystalline ITO and ZnO Al II: The Influence of Grain Barriers and Boundaries“, *Thin Solid Films* **516**:17 (2008), S. 5829 – 5835.
- [62] Seto, J. Y. W.: „The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films“, *J. Appl. Phys.* **46**:12 (1975), S. 5247 – 5254.
- [63] Wagner, P.; Helbig, R.: „Halleffekt und Anisotropie der Beweglichkeit der Elektronen in ZnO“, *J. Phys. Chem. Solids* **35**:3 (1974), S. 327 – 335.
- [64] Ellmer, K.: „Resistivity of Polycrystalline Zinc Oxide Films“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**:21 (2001), S. 3097 – 3108.
- [65] Bruneaux, J.; Cachet, H.; Froment, M.; Messad, A.: „Correlation Between Structural and Electrical Properties of Sprayed Tin Oxide Films with and without Fluorine Doping“, *Thin Solid Films* **197**:1–2 (1991), S. 129 – 142.
- [66] Seebeck, T. J.: „Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz“, *Ab. K. Akad. Wiss. Berlin* (1822-1823), S. 265 – 373.
- [67] McGee, T. D.: „Principles and Methods of Temperature Measurement“, Wiley-Interscience, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika, 1988.
- [68] Wallentin, I. G.: „Einleitung in das Studium der modernen Elektrizitätslehre“, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, Deutschland, 1892.

-
- [69] Martin, J.; Tritt, T. M.; Uher, C.: „High Temperature Seebeck Coefficient Metrology“, *J. Appl. Phys.* **108**:12 (2010), S. 121101.
 - [70] Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J.: „Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments“, Springer, Berlin, Deutschland, 2001.
 - [71] Pelster, R.; Hüttel, I.; Pieper, R.: „Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt“, *PhyDid* **4**:1 (2005), S. 10 – 22.
 - [72] Sands, T. D.: „Designing Nanocomposite Thermoelectric Materials“, West Lafayette, IN, Vereinigte Staaten von Amerika, 08.11.2005<https://nanohub.org/resources/383> – zuletzt abgerufen am 02.12.2015.
 - [73] Mott, N. F.; Jones, H.: „The Theory of the Properties of Metals and Alloys“, Oxford University Press, London, Vereinigtes Königreich, 1936.
 - [74] Wilson, A. H.: „The Theory of Metals“, 2. Auflage. Cambridge University Press, London, Vereinigtes Königreich, 1953.
 - [75] Kessler, V.: „Hochtemperaturstabile thermoelektrische Generatoren auf Basis von nanokristallinem Silizium“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland, 2015.
 - [76] Cutler, M.; Leavy, J.; Fitzpatrick, R.: „Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide“, *Phys. Rev.* **133**:4A (1964), S. A1143–A1152.
 - [77] Peltier, J. C. A.: „Nouvelles Expériences sur la Caloricité des Courans Electricques“, *Ann. Chim. Phys.* **56** (1834), S. 371 – 386.
 - [78] Thomson, W.: „On the Dynamical Theory of Heat. Part V. Thermo-Electric Currents“, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **21** (1854), S. 123 – 171.
 - [79] Jonker, G. H.: „The Application of Combined Conductivity and Seebeck-Effect Plots for the Analysis of Semiconductor Properties“, *Philips Res. Repts.* **23** (1968), S. 131 – 138.
 - [80] Su, M.-Y.; Elsbernd, C. E.; Mason, T. O.: „Jonker "Pear" Analysis of Oxide Superconductors“, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**:2 (1990), S. 415 – 419.
 - [81] Hopper, E. M.; Zhu, Q.; Song, J.-H.; Peng, H.; Freeman, A. J.; Mason, T. O.: „Electronic and Thermoelectric Analysis of Phases in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ System“, *J. Appl. Phys.* **109**:1 (2011), S. 13713.
 - [82] Zhu, Q.; Hopper, E. M.; Ingram, B. J.; Mason, T. O.: „Combined Jonker and Ioffe Analysis of Oxide Conductors and Semiconductors“, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**:1 (2011), S. 187 – 193.
 - [83] Ioffe, A. F.: „Halbleiter-Thermoelemente“, Akademie-Verlag, Berlin, Deutschland, 1957.
 - [84] Fourier, J. B. J.: „Théorie Analytique de la Chaleur“, Firmin Didot, Paris, Frankreich, 1822.
 - [85] Cannon, J. R.: „The One-Dimensional Heat Equation“, Cambridge University Press, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika, 1984.

- [86] Yang, J.: „Theory of Thermal Conductivity“, In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal Conductivity*. Kluwer/Plenum, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (2004), S. 1 – 20.
- [87] Kováčik, J.; Simančík, F.: „Aluminium Foam – Modulus of Elasticity and Electrical Conductivity According to Percolation Theory“, *Scr. Mater.* **39**:2 (1998), S. 239 – 246.
- [88] Kim, A.; Hasan, M. A.; Nahm, S. H.; Cho, S. S.: „Evaluation of Compressive Mechanical Properties of Al-Foams Using Electrical Conductivity“, *Compos. Struct.* **71**:2 (2005), S. 191 – 198.
- [89] Montes, J. M.; Cuevas, F. G.; Cintas, J.: „Porosity Effect on the Electrical Conductivity of Sintered Powder Compacts“, *Appl. Phys. A* **92**:2 (2008), S. 375 – 380.
- [90] Cuevas, F. G.; Montes, J. M.; Cintas, J.; Urban, P.: „Electrical Conductivity and Porosity Relationship in Metal Foams“, *J. Porous Mater.* **16**:6 (2009), S. 675 – 681.
- [91] Ashby, M. F.; Evans, A. G.; Fleck, N. A.; Gibson, L. J.; Hutchinson, J. W.; Wadley, H. N. G.: „Metal Foams: A Design Guide“, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, Vereinigte Staaten von Amerika, 2000.
- [92] Landauer, R.: „The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures“, *J. Appl. Phys.* **23**:7 (1952), S. 779 – 784.
- [93] Shklovskii, B. I.; Éfros, A. L.: „Percolation Theory and Conductivity of Strongly Inhomogeneous Media“, *Sov. Phys. Usp.* **18**:11 (1975), S. 845 – 862.
- [94] Loeb, A. L.: „Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials“, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**:2 (1954), S. 96 – 99.
- [95] Franci, J.; Kingery, W. D.: „Thermal Conductivity: IX, Experimental Investigation of Effect of Porosity on Thermal Conductivity“, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**:2 (1954), S. 99 – 107.
- [96] Charvat, F. R.; Kingery, W. D.: „Thermal Conductivity: XIII, Effect of Microstructure on Conductivity of Single-Phase Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**:9 (1957), S. 306 – 315.
- [97] Russell, H. W.: „Principles of Heat Flow in Porous Insulators“, *J. Am. Ceram. Soc.* **18**:1-12 (1935), S. 1 – 5.
- [98] Gadzhiev, G. G.: „The Thermal and Elastic Properties of Zinc Oxide-Based Ceramics at High Temperatures“, *High Temp.* **41**:6 (2003), S. 778 – 782.
- [99] Tarnag, M. L.: „Carrier Transport in Oxygen-Rich Polycrystalline-Silicon Films“, *J. Appl. Phys.* **49**:7 (1978), S. 4069 – 4076.
- [100] Ghosh, S.; Sarkar, A.; Chaudhuri, S.; Pal, A. K.: „Grain Boundary Scattering in Aluminium-Doped ZnO Films“, *Thin Solid Films* **205**:1 (1991), S. 64 – 68.
- [101] Gür, E.; Tüzemen, S.; Kiliç, B.; Coşkun, C.: „High-Temperature Schottky Diode Characteristics of Bulk ZnO“, *J. Phys. Condens. Matter* **19**:19 (2007), S. 196206.

-
- [102] Kinemuchi, Y.; Nakano, H.; Mikami, M.; Kobayashi, K.; Watari, K.; Hotta, Y.: „Enhanced Boundary-Scattering of Electrons and Phonons in Nanograined Zinc Oxide“, *J. Appl. Phys.* **108**:5 (2010), S. 53721.
 - [103] Heremans, J. P.; Jovovic, V.; Toberer, E. S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G. J.: „Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States“, *Science* **321**:5888 (2008), S. 554 – 557.
 - [104] Cutler, M.; Mott, N. F.: „Observation of Anderson Localization in an Electron Gas“, *Phys. Rev.* **181**:3 (1969), S. 1336 – 1340.
 - [105] Mott, N. F.: „Electrons in Disordered Structures“, *Adv. Phys.* **16**:61 (1967), S. 49 – 144.
 - [106] Cahill, D. G.; Ford, W. K.; Goodson, K. E.; Mahan, G. D.; Majumdar, A.; Maris, H. J.; Merlin, R.; Phillpot, S. R.: „Nanoscale Thermal Transport“, *J. Appl. Phys.* **93**:2 (2003), S. 793 – 818.
 - [107] Cahill, D. G.; Braun, P. V.; Chen, G.; Clarke, D. R.; Fan, S.; Goodson, K. E.; Keblinski, P.; King, W. P.; Mahan, G. D.; Majumdar, A.; Maris, H. J.; Phillpot, S. R.; Pop, E.; Shi, L.: „Nanoscale Thermal Transport. II. 2003 – 2012“, *Appl. Phys. Rev.* **1**:1 (2014), S. 11305.
 - [108] Rupp, J.; Birringer, R.: „Enhanced Specific-Heat-Capacity (c_p) Measurements (150 – 300 K) of Nanometer-Sized Crystalline Materials“, *Phys. Rev. B* **36**:15 (1987), S. 7888 – 7890.
 - [109] Tschöpe, A.; Birringer, R.; Gleiter, H.: „Calorimetric Measurements of the Thermal Relaxation in Nanocrystalline Platinum“, *J. Appl. Phys.* **71**:11 (1992), S. 5391 – 5394.
 - [110] Hellstern, E.; Fecht, H. J.; Fu, Z.; Johnson, W. L.: „Structural and Thermodynamic Properties of Heavily Mechanically Deformed Ru and AlRu“, *J. Appl. Phys.* **65**:1 (1989), S. 305 – 310.
 - [111] Tschöpe, A.; Birringer, R.: „On the Origin of Enhanced Specific Heat in Nanocrystalline Platinum“, *Philos. Mag. B* **68**:2 (1993), S. 223 – 229.
 - [112] Tschöpe, A.; Birringer, R.: „Thermodynamics of Nanocrystalline Platinum“, *Acta Metall. Mater.* **41**:9 (1993), S. 2791 – 2796.
 - [113] Tan, Z.-C.; Wang, L.; Shi, Q.: „Study of Heat Capacity Enhancement in Some Nanostructured Materials“, *Pure Appl. Chem.* **81**:10 (2009), S. 1871 – 1880.
 - [114] Altenkirch, E.: „Über den Nutzeffekt der Thermosäule“, *Physik. Z.* **10**:16 (1909), S. 560 – 568.
 - [115] Lan, Y.; Minnich, A. J.; Chen, G.; Ren, Z. F.: „Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach“, *Adv. Funct. Mater.* **20**:3 (2010), S. 357 – 376.
 - [116] Liu, W.; Yan, X.; Chen, G.; Ren, Z. F.: „Recent Advances in Thermoelectric Nanocomposites“, *Nano Energy* **1**:1 (2012), S. 42 – 56.

- [117] Heinz, N. A.; Ikeda, T.; Pei, Y.; Snyder, G. J.: „Applying Quantitative Microstructure Control in Advanced Functional Composites“, *Adv. Funct. Mater.* **24**:15 (2014), S. 2135 – 2153.
- [118] Martin, J.; Wang, L.; Chen, L.; Nolas, G. S.: „Enhanced Seebeck Coefficient through Energy-Barrier Scattering in PbTe Nanocomposites“, *Phys. Rev. B* **79**:11 (2009), S. 115311.
- [119] Bachmann, M.; Czerner, M.; Heiliger, C.: „Ineffectiveness of Energy Filtering at Grain Boundaries for Thermoelectric Materials“, *Phys. Rev. B* **86**:11 (2012), S. 115320.
- [120] Lee, J.-H.; Galli, G. A.; Grossman, J. C.: „Nanoporous Si as an Efficient Thermoelectric Material“, *Nano Lett.* **8**:11 (2008), S. 3750 – 3754.
- [121] Tang, J.; Wang, H.-T.; Lee, D. H.; Fardy, M.; Huo, Z.; Russell, T. P.; Yang, P.: „Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material“, *Nano Lett.* **10**:10 (2010), S. 4279 – 4283.
- [122] Schierning, G.: „Silicon Nanostructures for Thermoelectric Devices: A Review of the Current State of the Art“, *phys. stat. sol. (a)* **211**:6 (2014), S. 1235 – 1249.
- [123] Yamamoto, A.; Takazawa, H.; Ohta, T.: „Thermoelectric Transport Properties of Porous Silicon Nanostructure“, In: *18th Int. Conf. Thermoelec.* (1999), S. 428 – 431.
- [124] Sootsman, J. R.; Pcionek, R. J.; Kong, H.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G.: „Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation“, *Chem. Mater.* **18**:21 (2006), S. 4993 – 4995.
- [125] Sootsman, J. R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M. G.: „Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**:45 (2008), S. 8618 – 8622.
- [126] He, J.; Kanatzidis, M. G.; Dravid, V. P.: „High Performance Bulk Thermoelectrics via a Panoscopic Approach“, *Mater. Today* **16**:5 (2013), S. 166 – 176.
- [127] Poferl, D. J.; Gardner, N. C.; Angus, J. C.: „Growth of Boron-Doped Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition“, *J. Appl. Phys.* **44**:4 (1973), S. 1428 – 1434.
- [128] Spitsyn, B. V.; Bouilov, L. L.; Derjaguin, B. V.: „Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces“, *J. Cryst. Growth* **52**:1 (1981), S. 219 – 226.
- [129] Bustarret, E.; Gheeraert, E.; Watanabe, K.: „Optical and Electronic Properties of Heavily Boron-Doped Homo-Epitaxial Diamond“, *phys. stat. sol. (a)* **199**:1 (2003), S. 9 – 18.
- [130] Lowell, C. E.: „Solid Solution of Boron in Graphite“, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**:3 (1967), S. 142 – 144.
- [131] Pruvost, F.; Deneuville, A.: „Analysis of the Fano in Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **10**:3-7 (2001), S. 531 – 535.

-
- [132] Bernard, M.; Deneuve, A.; Muret, P.: „Non-Destructive Determination of the Boron Concentration of Heavily Doped Metallic Diamond Thin Films from Raman Spectroscopy“, *Diamond Rel. Mater.* **13**:2 (2004), S. 282 – 286.
- [133] Drift, A. van der: „Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers“, *Philips Res. Repts.* **22** (1967), S. 267 – 288.
- [134] Williams, O. A.; Daenen, M.; D'Haen, J.; Haenen, K.; Maes, J.; Moshchalkov, V. V.; Nesládek, M.; Gruen, D. M.: „Comparison of the Growth and Properties of Ultrananocrystalline Diamond and Nanocrystalline Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **15**:4–8 (2006), S. 654 – 658.
- [135] Kulisch, W.; Popov, C.; Sasaki, T.; Sirghi, L.; Rauscher, H.; Rossi, F.; Reithmaier, J. P.: „On the Development of the Morphology of Ultrananocrystalline Diamond Films“, *phys. stat. sol. (a)* **208**:1 (2011), S. 70 – 80.
- [136] Polo, M. C.; Cifre, J.; Esteve, J.: „Boron Incorporation Effects in CVD Diamond Film Growth“, *Vacuum* **45**:10-11 (1994), S. 1013 – 1014.
- [137] Ferrari, A.; Robertson, J.: „Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman Mode in Nanocrystalline Diamond“, *Phys. Rev. B* **63**:12 (2001), S. 121405.
- [138] Silva, L. L. G.; Franco, M. K.; Yokaichiya, F.; Ferreira, N. G.; Corat, E. J.: „Synchrotron Radiation X-Ray Analysis of Boron-Doped Diamond Films Grown by Hot-Filament Assisted Chemical Vapor Deposition“, *Diamond Rel. Mater.* **11**:2 (2002), S. 153 – 159.
- [139] Goodwin, D. G.; Butler, J. E.: „Theory of Diamond Chemical Vapor Deposition“, In: Prelas, M. A.; Popovici, G.; Bigelow, L. K. (Hrsg.): *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. Marcel Dekker, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (1998), S. 527 – 581.
- [140] Samlenski, R.; Haug, C.; Brenn, R.; Wild, C.; Locher, R.; Koidl, P.: „Characterisation and Lattice Location of Nitrogen and Boron in Homoepitaxial CVD Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **5**:9 (1996), S. 947 – 951.
- [141] Wurzinger, P.; Pongratz, P.; Hartmann, P.; Haubner, R.; Lux, B.: „Investigation of the Boron Incorporation in Polycrystalline CVD Diamond Films by TEM, EELS and Raman Spectroscopy“, *Diamond Rel. Mater.* **6**:5-7 (1997), S. 763 – 768.
- [142] Kolber, T.; Piplits, K.; Haubner, R.; Hutter, H.: „Quantitative Investigation of Boron Incorporation in Polycrystalline CVD Diamond Films by SIMS“, *Fresen. J. Anal. Chem.* **365**:8 (1999), S. 636 – 641.
- [143] Steeds, J. W.; Gilmore, A. C.; Charles, S. J.; Heard, P.; Howarth, B.; Butler, J. E.: „Use of Novel Methods for the Investigation of the Boron Distribution in CVD Diamond“, *Acta Mater.* **47**:15-16 (1999), S. 4025 – 4030.

- [144] Dubrovinskaia, N.; Wirth, R.; Wosnitza, J.; Papageorgiou, T.; Braun, H. F.; Miyajima, N.; Dubrovinsky, L.: „An Insight into what Superconducts in Polycrystalline Boron-Doped Diamonds Based on Investigations of Microstructure“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**:33 (2008), S. 11619 – 11622.
- [145] Suarez, A.; Prelas, M. A.; Ghosh, T. K.; Tompson, R. V.; Loyalka, S. K.; Miller, W. H.; Viswanath, D. S.: „Diffusion of Boron into Polycrystalline Diamond Films Using the Electric Field Enhanced Diffusion (EFED) Technique“, *J. Wide Bandgap Mater.* **10**:1 (2002), S. 15 – 27.
- [146] Vick, G. L.; Whittle, K. M.: „Solid Solubility and Diffusion Coefficients of Boron in Silicon“, *J. Electrochem. Soc.* **116**:8 (1969), S. 1142 – 1144.
- [147] May, P. W.; Ludlow, W. J.; Hannaway, M.; Heard, P. J.; Smith, J. A.; Rosser, K. N.: „Raman and Conductivity Studies of Boron-Doped Microcrystalline Diamond, Facetted Nanocrystalline Diamond and Cauliflower Diamond Films“, *Diamond Rel. Mater.* **17**:2 (2008), S. 105 – 117.
- [148] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: „Chemistry of the Elements“, 2. Auflage. Butterworth-Heinemann, Oxford, Vereinigtes Königreich, 1997.
- [149] Graebner, J. E.: „Measurements of Specific Heat and Mass Density in CVD Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **5**:11 (1996), S. 1366 – 1370.
- [150] Graebner, J. E.; Mucha, J. A.; Baiocchi, F. A.: „Sources of Thermal Resistance in Chemically Vapor Deposited Diamond“, *Diamond Rel. Mater.* **5**:6-8 (1996), S. 682 – 687.
- [151] Kachold, F. S.; Lodes, M. A.; Rosiwal, S. M.; Singer, R. F.: „Direct Measurement of Young's Modulus, Fracture Strength and Fracture Toughness of Nanocrystalline Diamond Foil by Means of Tensile Testing“, *Acta Mater.* **61**:18 (2013), S. 7000 – 7008.
- [152] Wöhrle, N.: „Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2010.
- [153] Carraher, C. E.: „Carraher's Polymer Chemistry“, 9. Auflage. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika, 2013.
- [154] Abadie, M. J. M.; Hacene, S. M. B.; Cadene, M.; Rolland, M.: „Effect of Polymerization Conditions on Polyacetylene Morphology“, *Polymer* **27**:12 (1986), S. 2003 – 2008.
- [155] Victor, A. C.: „Heat Capacity of Diamond at High Temperatures“, *J. Chem. Phys.* **36**:7 (1962), S. 1903 – 1911.
- [156] Raman, C. V.: „The Heat Capacity of Diamond between 0 and 1000 °K“, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **46**:5 (1957), S. 323 – 332.
- [157] Knacke, O.; Kubaschewski, O.; Hesselmann, K.: „Thermochemical Properties of Inorganic Substances“, 2. Auflage. Springer, Berlin, Deutschland, 1991.

-
- [158] Haynes, W. M.; Lide, D. R.: „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, 92. Auflage. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika, 2011.
- [159] Dean, J. A.; Lange, N. A.: „Lange's Handbook of Chemistry“, 15. Auflage. McGraw-Hill, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika, 1999.
- [160] Hofmann, P.: „Solid State Physics“, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2008.
- [161] Huang, Q.; Yu, D.; Xu, B.; Hu, W.; Ma, Y.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Wen, B.; He, J.; Liu, Z.; Tian, Y.: „Nanotwinned Diamond with Unprecedented Hardness and Stability“, *Nature* **510**:7504 (2014), S. 250 – 253.
- [162] Emin, D.: „Effects of Charge Carriers' Interactions on Seebeck Coefficients“, In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika (2006), S. 5-1 – 5-7.
- [163] Goldsmid, H. J.; Jenns, C. C.; Wright, D. A.: „The Thermoelectric Power of a Semiconducting Diamond“, *Proc. Phys. Soc.* **73**:3 (1959), S. 393 – 398.
- [164] Keyes, R. W.: „Low Temperature Peltier Cooling“, In: Heikes, R. R.; Ure, R. W. (Hrsg.): *Thermoelectricity*. Interscience Publishers, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (1961), S. 389 – 404.
- [165] Horiuchi, R.; Okano, K.; Rupesinghe, N.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.: „Seebeck Measurements of N-Doped Diamond Thin Film“, *phys. stat. sol. (a)* **193**:3 (2002), S. 457 – 461.
- [166] Balducci, A.; Marinelli, M.; Morgada, M. E.; Pucella, G.; Rodriguez, G.; Scoccia, M.; Verona-Rinati, G.: „CVD-Diamond-Based Thermocouple for High Sensitive Temperature Measurements“, *Microsyst. Technol.* **12**:4 (2006), S. 365 – 368.
- [167] Löfås, H.; Grigoriev, A.; Isberg, J.; Ahuja, R.: „Transport Coefficients in Diamond from *ab-initio* Calculations“, *Appl. Phys. Lett.* **102**:9 (2013), S. 92106.
- [168] Okano, K.; Akiba, Y.; Kurosu, T.; Iida, M.; Nakamura, T.: „Synthesis of B-Doped Diamond Film“, *J. Cryst. Growth* **99**:1-4 (1990), S. 1192 – 1195.
- [169] Masood, A.; Aslam, M.; Tamor, M. A.; Potter, T. J.: „Synthesis and Electrical Characterization of Boron-Doped Thin Diamond Films“, *Appl. Phys. Lett.* **61**:15 (1992), S. 1832 – 1834.
- [170] Katamune, Y.; Ohmagari, S.; Setoyama, H.; Sumitani, K.; Hirai, Y.; Yoshitake, T.: „Formation of *p*-Type Ultrananocrystalline Diamond/Nonhydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition with Boron-Incorporated Graphite Targets“, *ECS Trans.* **50**:20 (2013), S. 23 – 28.
- [171] Graebner, J. E.; Jin, S.; Kammlott, G. W.; Herb, J. A.; Gardinier, C. F.: „Unusually High Thermal Conductivity in Diamond Films“, *Appl. Phys. Lett.* **60**:13 (1992), S. 1576 – 1578.
- [172] Wörner, E.: „Thermal Properties and Applications of CVD Diamond“, In: Dischler, B.; Wild, C. (Hrsg.): *Low-Pressure Synthetic Diamond*. Springer, Berlin, Deutschland (1998), S. 165 – 187.

- [173] Graebner, J. E.; Jin, S.; Kammlott, G. W.; Herb, J. A.; Gardinier, C. F.: „Large Anisotropic Thermal Conductivity in Synthetic Diamond Films“, *Nature* **359**:6394 (1992), S. 401 – 403.
- [174] Kulisch, W.; Popov, C.; Lefterova, E.; Bliznakov, S.; Reithmaier, J. P.; Rossi, F.: „Electrical Properties of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Nanocomposite Films“, *Diamond Rel. Mater.* **19**:5-6 (2010), S. 449 – 452.
- [175] Williams, O. A.; Curat, S.; Gerbi, J. E.; Gruen, D. M.; Jackman, R. B.: „*n*-Type Conductivity in Ultrananocrystalline Diamond Films“, *Appl. Phys. Lett.* **85**:10 (2004), S. 1680 – 1682.
- [176] Dean, P. J.; Lightowers, E. C.; Wight, D. R.: „Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminum-Doped Diamond“, *Phys. Rev.* **140**:1A (1965), S. A352-A368.
- [177] Gontar, A. G.: „Electrical and Electronic Properties“, In: Prelas, M. A.; Popovici, G.; Bigelow, L. K. (Hrsg.): *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. Marcel Dekker, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (1998), S. 377 – 412.
- [178] Kim, K. H.; Shim, S. H.; Shim, K. B.; Niihara, K.; Hojo, J.: „Microstructural and Thermoelectric Characteristics of Zinc Oxide-Based Thermoelectric Materials Fabricated Using a Spark Plasma Sintering Process“, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**:3 (2005), S. 628 – 632.
- [179] Schwarz, S.; Thron, A. M.; Rufner, J.; Benthem, K.; Guillon, O.; Olevsky, E.: „Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering“, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**:8 (2012), S. 2451 – 2457.
- [180] Norman, V. J.: „The Diffusion of Aluminium and Gallium in Zinc Oxide“, *Aust. J. Chem.* **22**:2 (1969), S. 325 – 329.
- [181] Han, J.; Mantas, P. Q.; Senos, A. M. R.: „Densification and Grain Growth of Al-doped ZnO“, *J. Mater. Res.* **16**:2 (2001), S. 459 – 468.
- [182] Tsubota, T.; Ohtaki, M.; Eguchi, K.; Arai, H.: „Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO as a Promising Oxide Material for High-Temperature Thermoelectric Conversion“, *J. Mater. Chem.* **7**:1 (1997), S. 85 – 90.
- [183] Bérardan, D.; Byl, C.; Dragoe, N.: „Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO“, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**:8 (2010), S. 2352 – 2358.
- [184] Zhang, Y.; Wang, W.; Tan, R.; Yang, Y.; Zhang, X.; Cui, P.; Song, W.: „The Solubility and Temperature Dependence of Resistivity for Aluminum-Doped Zinc Oxide Ceramic“, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9**:2 (2012), S. 374 – 381.
- [185] Katsuyama, S.; Takagi, Y.; Ito, M.; Majima, K.; Nagai, H.; Sakai, H.; Yoshimura, K.; Kosuge, K.: „Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ Ceramics Prepared by the Polymerized Complex Method“, *J. Appl. Phys.* **92**:3 (2002), S. 1391 – 1398.

-
- [186] Yoon, M. H.; Lee, S. H.; Park, H. L.; Kim, H. K.; Jang, M. S.: „Solid Solubility Limits of Ga and Al in ZnO“, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**:21 (2002), S. 1703 – 1704.
- [187] Shirouzu, K.; Kawamoto, T.; Enomoto, N.; Hojo, J.: „Dissolution Behavior of Al and Formation Process of ZnAl_2O_4 Phases in Al_2O_3 -Doped ZnO Sintered Bodies“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**:1 (2010), S. 10201.
- [188] Lu, J. G.; Ye, Z. Z.; Zeng, Y. J.; Zhu, L. P.; Wang, L.; Yuan, J.; Zhao, B. H.; Liang, Q. L.: „Structural, Optical, and Electrical Properties of (Zn,Al)O Films over a Wide Range of Compositions“, *J. Appl. Phys.* **100**:7 (2006), S. 73714.
- [189] Brehm, J. U.; Winterer, M.; Hahn, H.: „Synthesis and Local Structure of Doped Nanocrystalline Zinc Oxides“, *J. Appl. Phys.* **100**:6 (2006), S. 64311.
- [190] Quadir, T.; Readey, D. W.: „Microstructure Development of Zinc Oxide in Hydrogen“, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**:2 (1989), S. 297 – 302.
- [191] Ingham, B.; Linklater, R.; Kemmitt, T.: „Grain Growth Kinetics of ZnO:Al Nanocrystalline Powders During Calcination from Sol–Gels“, *J. Phys. Chem. C* **115**:43 (2011), S. 21034 – 21040.
- [192] Haneda, H.: „Role of Diffusion Phenomena in the Processing of Ceramics“, *J. Ceram. Soc. Japan* **111**:1295 (2003), S. 439 – 447.
- [193] Nakagawa, T.; Sakaguchi, I.; Matsumoto, K.; Uematsu, M.; Haneda, H.; Ohashi, N.: „Observation of Diffusion Behavior in Al-Implanted ZnO Single Crystal“, *Key Eng. Mater.* **421-422** (2009), S. 197 – 200.
- [194] Horai, K.; Simmons, G.: „Thermal Conductivity of Rock-Forming Minerals“, *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**:5 (1969), S. 359 – 368.
- [195] Millar, R. W.: „The Heat Capacity at Low Temperatures of Zinc Oxide and of Cadmium Oxide“, *J. Am. Chem. Soc.* **50**:10 (1928), S. 2653 – 2656.
- [196] Pässler, R.: „Characteristic Non-Debye Heat Capacity Formula Applied to GaN and ZnO“, *J. Appl. Phys.* **110**:4 (2011), S. 43530.
- [197] Asadian, M.: „Thermodynamic Analysis of ZnO Crystal Growth from the Melt“, *J. Cryst. Process Technol.* **3**:3 (2013), S. 75 – 80.
- [198] Secco, E. A.: „Decomposition of Zinc Oxide“, *Can. J. Chem.* **38**:4 (1960), S. 596 – 601.
- [199] Anthrop, D. F.; Searcy, A. W.: „Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide“, *J. Phys. Chem.* **68**:8 (1964), S. 2335 – 2342.
- [200] Ellingham, H. J. T.: „Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes“, *J. Soc. Chem. Ind.* **63**:5 (1944), S. 125 – 133.
- [201] Groeteklas, M.; Weber-Mußmann, A.: „Römpf-Lexikon Chemie Online: Zinkoxid“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-26-00386>. Thieme, Stuttgart, Deutschland, 12.2007 – zuletzt abgerufen am 02.12.2015.

- [202] Kim, B.-S.; Yoo, J.-M.; Park, J.-T.; Lee, J.-C.: „A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives“, *Mater. Trans.* **47**:9 (2006), S. 2421 – 2426.
- [203] Takata, M.; Tsubone, D.; Yanagida, H.: „Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering“, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**:1-2 (1976), S. 4 – 8.
- [204] Vogel-Schäuble, N.; Dujardin, R.; Weidenkaff, A.; Aguirre, M. H.: „Influence of Thermal Aging Phenomena on Thermoelectric Properties of Al-Substituted ZnO“, *J. Electron. Mater.* **41**:6 (2012), S. 1606 – 1614.
- [205] Vogel-Schäuble, N.; Romanyuk, Y. E.; Yoon, S.; Saji, K. J.; Populoh, S.; Pokrant, S.; Aguirre, M. H.; Weidenkaff, A.: „Thermoelectric Properties of Nanostructured Al-Substituted ZnO Thin Films“, *Thin Solid Films* **520**:23 (2012), S. 6869 – 6875.
- [206] Kohan, A. F.; Ceder, G.; Morgan, D.; Walle, C. G. van de: „First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO“, *Phys. Rev. B* **61**:22 (2000), S. 15019 – 15027.
- [207] Walle, C. G. van de: „Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide“, *Phys. Rev. Lett.* **85**:5 (2000), S. 1012 – 1015.
- [208] Look, D. C.; Farlow, G. C.; Reunchan, P.; Limpijumnong, S.; Zhang, S. B.; Nordlund, K.: „Evidence for Native-Defect Donors in *n*-Type ZnO“, *Phys. Rev. Lett.* **95**:22 (2005), S. 225502.
- [209] Fergus, J. W.: „Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion“, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**:3 (2012), S. 525 – 540.
- [210] Kim, W. M.; Kim, I. H.; Ko, J. H.; Cheong, B.; Lee, T. S.; Lee, K. S.; Kim, D.; Seong, T.-Y.: „Density-of-State Effective Mass and Non-Parabolicity Parameter of Impurity Doped ZnO Thin Films“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**:19 (2008), S. 195409.
- [211] Young, D. L.; Coutts, T. J.; Kaydanov, V. I.; Gilmore, A. S.; Mulligan, W. P.: „Direct Measurement of Density-of-States Effective Mass and Scattering Parameter in Transparent Conducting Oxides Using Second-Order Transport Phenomena“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**:6 (2000), S. 2978 – 2985.
- [212] Zhang, L.; Tosho, T.; Okinaka, N.; Akiyama, T.: „Thermoelectric Properties of Solution Combustion Synthesized Al-Doped ZnO“, *Mater. Trans.* **49**:12 (2008), S. 2868 – 2874.
- [213] Kim, H.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Gilmore, C. M.; Chrisey, D. B.: „Effect of Aluminum Doping on Zinc Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition for Organic Light-Emitting Devices“, *Thin Solid Films* **377–378** (2000), S. 798 – 802.
- [214] Ohtaki, M.; Hayashi, R.: „Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A Possibility of Selective Phonon Scattering and Carrier Energy Filtering by Nanovoid Structure“, In: *25th Int. Conf. Thermoelec.* (2006), S. 276 – 279.

-
- [215] Ohtaki, M.; Hayashi, R.; Araki, K.: „Thermoelectric Properties of Sintered ZnO Incorporating Nanovoid Structure: Influence of the Size and Number Density of Nanovoids“, In: *26th Int. Conf. Thermoelec.* (2007), S. 112 – 116.
 - [216] Ohtaki, M.; Araki, K.: „Thermoelectric Properties and Thermopower Enhancement of Al-doped ZnO with Nanosized Pore Structure“, *J. Ceram. Soc. Japan* **119**:1395 (2011), S. 813 – 816.
 - [217] Halley, J. D.; Winkler, D. A.: „Consistent Concepts of Self-Organization and Self-Assembly“, *Complexity* **14**:2 (2008), S. 10 – 17.
 - [218] Williams, O. A.; Douhéret, O.; Daenen, M.; Haenen, K.; Ōsawa, E.; Takahashi, M.: „Enhanced Diamond Nucleation on Monodispersed Nanocrystalline Diamond“, *Chem. Phys. Lett.* **445**:4-6 (2007), S. 255 – 258.
 - [219] Yehoda, J. E.: „Thermally Assisted (Hot-Filament) Deposition of Diamond“, In: Asmussen, J.; Reinhard, D. K. (Hrsg.): *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (2002), S. 119 – 140.
 - [220] Ramakrishnan, R.; Lodes, M. A.; Rosiwal, S. M.; Singer, R. F.: „Self-Supporting Nanocrystalline Diamond Foils: Influence of Template Morphologies on the Mechanical Properties Measured by Ball on Three Balls Testing“, *Acta Mater.* **59**:9 (2011), S. 3343 – 3351.
 - [221] Lodes, M. A.; Rosiwal, S. M.; Singer, R. F.: „Self-Supporting Nanocrystalline Diamond Foils – A New Concept for Crystalline Diamond on any Technical Surface“, *Key Eng. Mater.* **438** (2010), S. 163 – 169.
 - [222] Schilling, C.: „Chemische Gasphasensynthese von ZnO Nanopartikeln im Heißwandreaktor“, Cuvillier, Göttingen, Deutschland, 2014.
 - [223] Vanmeensel, K.; Laptev, A.; Hennicke, J.; Vleugels, J.; Biest, O. van der: „Modelling of the Temperature Distribution During Field Assisted Sintering“, *Acta Mater.* **53**:16 (2005), S. 4379 – 4388.
 - [224] Räthel, J.; Herrmann, M.; Beckert, W.: „Temperature Distribution for Electrically Conductive and Non-Conductive Materials During Field Assisted Sintering (FAST)“, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**:8 (2009), S. 1419 – 1425.
 - [225] Díaz-Chao, P.; Giovannelli, F.; Lebedev, O.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Delorme, F.; Guilmeau, E.: „Textured Al-doped ZnO Ceramics with Isotropic Grains“, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**:16 (2014), S. 4247 – 4256.
 - [226] Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B.: „Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications“, *Chem. Eng. J.* **185-186** (2012), S. 1 – 22.
 - [227] Lutterotti, L.; Scardi, P.: „Simultaneous Structure and Size–Strain Refinement by the Rietveld Method“, *J. Appl. Crystallogr.* **23**:4 (1990), S. 246 – 252.
 - [228] Lutterotti, L.; Chateigner, D.; Ferrari, S.; Ricote, J.: „Texture, Residual Stress and Structural Analysis of Thin Films Using a Combined X-ray Analysis“, *Thin Solid Films* **450**:1 (2004), S. 34 – 41.

- [229] Matej, Z.; Nichtova, L.; Kuzel, R.: „Microstructural Characterization of Nanocrystalline Powders and Thin Films by X-Ray Powder Diffraction“, In: *Nanocon Conf. Proc.* (2009), S. 53 – 60.
- [230] Harman, T. C.: „Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties“, *J. Appl. Phys.* **29**:9 (1958), S. 1373 – 1374.
- [231] Chavez, R.; Becker, A.; Bartel, M.; Kessler, V.; Schierning, G.; Schmechel, R.: „Note: High Resolution Alternating Current/Direct Current Harman Technique“, *Rev. Sci. Instrum.* **84**:10 (2013), S. 106106.
- [232] Fulkerson, W.; Moore, J. P.; Williams, R. K.; Graves, R.; McElroy, D. L.: „Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300 °K“, *Phys. Rev.* **167**:3 (1968), S. 765 – 782.
- [233] Iwanaga, S.; Toberer, E. S.; LaLonde, A.; Snyder, G. J.: „A High Temperature Apparatus for Measurement of the Seebeck Coefficient“, *Rev. Sci. Instrum.* **82**:6 (2011), S. 63905.
- [234] Nau, M.: „Elektrische Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern“, Jumo, Fulda, Deutschland, 2004.
- [235] Omega Engineering Inc.: „Thermocouple Reference Tables“, <http://www.omega.com/prodinfo/thermocouples.html> – zuletzt abgerufen am 02.12.2015.
- [236] Laubitz M.J.: „Transport Properties of Pure Metals at High Temperatures. II. Silver and Gold“, *Can. J. Phys.* **47**:23 (1969), S. 2633 – 2645.
- [237] Hogan, T. P.; Loo, S. Y.; Guo, F.: „Thermoelectric Measurements“, In: *Low Temperature Electronics and Low Temperature Cofired Ceramic Based Electronic Devices* **27** (2004), S. 231 – 246.
- [238] Schoderböck, P.; Klocker, H.; Sigl, L. S.; Seeber, G.: „Evaluation of the Thermal Diffusivity of Thin Specimens from Laser Flash Data“, *Int. J. Thermophys.* **30**:2 (2009), S. 599 – 607.
- [239] Cape, J. A.; Lehman, G. W.: „Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity“, *J. Appl. Phys.* **34**:7 (1963), S. 1909 – 1913.
- [240] Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L.: „Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity“, *J. Appl. Phys.* **32**:9 (1961), S. 1679 – 1684.
- [241] Blumm, J.: „Heat Conduction, Transient Heat Transfer Equation, Thermal Conductivity, Measurement Methods“, In: *Transient Heat Transfer*, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, 07.03.2006.
- [242] Cowan, R. D.: „Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures“, *J. Appl. Phys.* **34**:4 (1963), S. 926 – 927.

-
- [243] Mehling, H.; Hautzinger, G.; Nilsson, O.; Fricke, J.; Hofmann, R.; Hahn, O.: „Thermal Diffusivity of Semitransparent Materials Determined by the Laser-Flash Method Applying a New Analytical Model“, *Int. J. Thermophys.* **19**:3 (1998), S. 941 – 949.
- [244] Blumm, J.; Opfermann, J.: „Vorrichtung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Lichtpulsen“, Netzsch-Gerätebau GmbH, Patent DE2002142741, 13.09.2002.
- [245] Rémy, B.; Maillet, D.; André, S.: „Laser-Flash Diffusivity Measurement of Diamond Films“, *Int. J. Thermophys.* **19**:3 (1998), S. 951 – 959.
- [246] Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C.: „Conduction of Heat in Solids“, 2. Auflage. Clarendon/Oxford University Press, Oxford, Vereinigtes Königreich, 1959.
- [247] Watt, D. A.: „Theory of Thermal Diffusivity by Pulse Technique“, *Br. J. Appl. Phys.* **17**:2 (1966), S. 231 – 240.
- [248] Germond, H. H.: „The Circular Coverage Function“, Project Rand, Research Memoranda RM-330. Santa Monica, CA, Vereinigte Staaten von Amerika, 26.01.1950.
- [249] Donaldson, A. B.: „Two-Dimensional Thermal Attenuation of a Laser Pulse in a Solid“, *J. Franklin Inst.* **294**:4 (1972), S. 275 – 281.
- [250] Sheikh, M. A.; Taylor, S. C.; Hayhurst, D. R.; Taylor, R. E.: „Measurement of Thermal Diffusivity of Isotropic Materials Using a Laser Flash Method and its Validation by Finite Element Analysis“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**:12 (2000), S. 1536 – 1550.
- [251] Endenthum, N.: „HFCVD von Nanodiamant durch Methanwechselprozesse“, Bachelorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Deutschland, 2014.
- [252] Wöhrle, N.; Hirte, T.; Posth, O.; Buck, V.: „Investigation of the Coefficient of Thermal Expansion in Nanocrystalline Diamond Films“, *Diamond Rel. Mater.* **18**:2-3 (2009), S. 224 – 228.
- [253] Shackelford, J. F.; Alexander, W.: „CRC Materials Science and Engineering Handbook“, 3. Auflage. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika, 2001.
- [254] Murashov, V.; White, M. A.: „Thermal Conductivity of Insulators and Glasses“, In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal Conductivity*. Kluwer/Plenum, New York, NY, Vereinigte Staaten von Amerika (2004), S. 93 – 104.
- [255] Moser, J. B.; Kruger, O. L.: „Thermal Conductivity and Heat Capacity of the Monocarbide, Monophosphide, and Monosulfide of Uranium“, *J. Appl. Phys.* **38**:8 (1967), S. 3215 – 3222.
- [256] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J.: „Differential Scanning Calorimetry“, 2. überarb. und erw. Auflage. Springer, Berlin, Deutschland, 2003.

- [257] Kaiser, G.: „Spezifische Wärme mit DSC exakt bestimmen“, In: *OnSet 6*, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, 01.2010, S. 14 – 15.
- [258] Vozár, L.; Hohenauer, W.: „Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method“, *Int. J. Thermophys.* **26**:6 (2005), S. 1899 – 1915.
- [259] Akoshima, M.; Baba, T.: „Study on a Thermal-Diffusivity Standard for Laser Flash Method Measurements“, *Int. J. Thermophys.* **27**:4 (2006), S. 1189 – 1203.
- [260] Hay, B.; Filtz, J. R.; Hameury, J.; Rongione, L.: „Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method“, *Int. J. Thermophys.* **26**:6 (2005), S. 1883 – 1898.
- [261] Rudtsch, S.: „Uncertainty of Heat Capacity Measurements with Differential Scanning Calorimeters“, *Thermochim. Acta* **382**:1-2 (2002), S. 17 – 25.
- [262] Tyler, W. W.; Wilson, A. C.: „Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Thermoelectric Power of Graphite“, *Phys. Rev.* **89**:4 (1953), S. 870 – 875.
- [263] Gruen, D. M.; Bruno, P.; Xie, M.: „Configurational, Electronic Entropies and the Thermoelectric Properties of Nanocarbon Ensembles“, *Appl. Phys. Lett.* **92**:14 (2008), S. 143118.
- [264] Field, J. E.: „The Properties of Natural and Synthetic Diamond“, Academic Press, London, Vereinigtes Königreich, 1992.
- [265] Werheit, H.: „Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids and their Possibilities of Technical Application“, In: *25th Int. Conf. Thermoelec.* (2006), S. 159 – 163.
- [266] Aselage, T. L.; Emin, D.: „Boron Carbides“, In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, Boca Raton, FL, Vereinigte Staaten von Amerika (1995), S. 373 – 386.
- [267] Xie, M.; Lee, C. H.; Wang, J.; Yap, Y. K.; Bruno, P.; Gruen, D. M.; Singh, D.; Routbort, J.: „Induction Annealing and Subsequent Quenching: Effect on the Thermoelectric Properties of Boron-Doped Nanographite Ensembles“, *Rev. Sci. Instrum.* **81**:4 (2010), S. 43909.
- [268] Werner, J. H.: „Origin of Curved Arrhenius Plots for the Conductivity of Polycrystalline Semiconductors“, *Solid State Phenom.* **37–38** (1994), S. 213 – 218.
- [269] Graebner, J. E.: „Thermal Conductivity of Diamond“, In: Pan, L. S.; Kania, D. R. (Hrsg.): *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Kluwer, Boston, MA, Vereinigte Staaten von Amerika (1995), S. 285 – 318.
- [270] Graebner, J. E.; Jin, S.; Herb, J. A.; Gardinier, C. F.: „Local Thermal Conductivity in Chemical-Vapor-Deposited Diamond“, *J. Appl. Phys.* **76**:3 (1994), S. 1552 – 1556.
- [271] Wörner, E.; Wild, C.; Müller-Sebert, W.; Locher, R.; Koidl, P.: „Thermal Conductivity of CVD Diamond Films: High-Precision, Temperature-Resolved Measurements“, *Diamond Rel. Mater.* **5**:6–8 (1996), S. 688 – 692.

-
- [272] Becker, A.: „Präparation und Eigenschaften monolithisch gesinterter Silizium p-n Übergänge für thermoelektrische Anwendungen“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland, 2013.
- [273] Wang, Z. L.: „Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications“, *J. Phys. Condens. Matter* **16**:25 (2004), S. R829-R858.
- [274] Ding, Y.; Kong, X.; Wang, Z.: „Doping and Planar Defects in the Formation of Single-Crystal ZnO Nanorings“, *Phys. Rev. B* **70**:23 (2004), S. 235408.
- [275] Schwesig, D.; Schierning, G.; Theissmann, R.; Stein, N.; Petermann, N.; Wiggers, H.; Schmechel, R.; Wolf, D. E.: „From Nanoparticles to Nanocrystalline Bulk: Percolation Effects in Field Assisted Sintering of Silicon Nanoparticles“, *Nanotechnology* **22**:13 (2011), S. 135601.
- [276] Yamaguchi, H.; Chonan, Y.; Oda, M.; Komiyama, T.; Aoyama, T.; Sugiyama, S.: „Thermoelectric Properties of ZnO Ceramics Co-Doped with Al and Transition Metals“, *J. Electron. Mater.* **40**:5 (2011), S. 723 – 727.
- [277] Prins, M. W. J.; Grosse-Holz, K.-O.; Cillessen, J. F. M.; Feiner, L. F.: „Grain-Boundary-Limited Transport in Semiconducting SnO₂ Thin Films: Model and Experiments“, *J. Appl. Phys.* **83**:2 (1998), S. 888 – 893.
- [278] Stein, N.: „Thermoelektrische Eigenschaften stromgesinterter, nanokristalliner Festkörper prozessiert aus Silizium- und Silizium-Germanium-Nanopartikeln“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Deutschland, 2014.
- [279] Anthony, T. R.; Banholzer, W. F.; Fleischer, J. F.; Wei, L.; Kuo, P. K.; Thomas, R. L.; Pryor, R. W.: „Thermal Diffusivity of Isotopically Enriched ¹²C Diamond“, *Phys. Rev. B* **42**:2 (1990), S. 1104 – 1111.
- [280] Olson, J. R.; Pohl, R. O.; Vandersande, J. W.; Zoltan, A.; Anthony, T. R.; Banholzer, W. F.: „Thermal Conductivity of Diamond Between 170 and 1200 K and the Isotope Effect“, *Phys. Rev. B* **47**:22 (1993), S. 14850 – 14856.

Anhang A Phasenanteile im System Zn–O–Al

Die in diesem Abschnitt dargestellte Berechnung dient der quantitativen Abschätzung des Volumenanteils der Spinellphase im System Zn–O–Al in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Aluminium.

Es werden folgende Annahmen und Vereinfachungen getroffen: Bis zu einer festen Löslichkeitsgrenze von $\chi_{\text{Al}} = 0,5$ at% löse sich Aluminium vollständig in der Zinkoxidphase. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze gehe überschüssiges Aluminium vollständig in die Spinellphase ein. Die Überlegungen werden auf einen maximalen Aluminiumanteil von 10 at% begrenzt. Es wird vernachlässigt, dass – insbesondere in den und nahe der Korngrenzen – Nichtstöchiometrien und Dichteschwankungen auftreten können. Die Änderungen der Dichte und der molaren Masse der aluminiumdotierten Zinkoxidphase werden allein über die Substitution von Zinkatomen durch leichtere Aluminiumatome berücksichtigt. Das Einheitszellenvolumen der Zinkoxidphase ändere sich durch die Dotierung nicht. Die letztgenannte Annahme ist laut Ergebnissen aus Röntgenbeugungsexperimenten gerechtfertigt [187].

Bei der Substitution eines Zinkatoms in einer ZnO-Formeleinheit durch Aluminium bildet sich stattdessen eine AlO-Formeleinheit. Geht der Stoffmengenanteil an Aluminium über die Löslichkeitsgrenze hinaus, bildet sich die Spinellphase (ZnAl_2O_4) mit der Stoffmenge n_2 , deren Formeleinheit drei Metallatome enthält. Daraus und aus Gleichung 4.1 folgt Gleichung A.1.

$$\chi_{\text{Al}} = \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}} = \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{AlO}} + n_{\text{ZnO}} + 3n_2} \quad (\text{A.1})$$

Oberhalb der Löslichkeitsgrenze sei der Stoffmengenanteil von AlO-Formeleinheiten in der Zinkoxidphase immer 0,5 mol%.

$$\frac{n_{\text{AlO}}}{n_{\text{AlO}} + n_{\text{ZnO}}} = \begin{cases} \chi_{\text{Al}}, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ 0,5 \text{ mol\%}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Da in jeder Formeleinheit der Spinellphase zwei Aluminiumatome enthalten sind, bildet sich oberhalb der Löslichkeitsgrenze eine Formeleinheit ZnAl_2O_4 pro zwei hinzukommenden Aluminiumatomen.

$$n_2 = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{n_{\text{Al}} - n_{\text{AlO}}}{2} = \left(\chi_{\text{Al}} - \frac{n_{\text{AlO}}}{n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}} \right) \frac{n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}}{2}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Unterhalb der Löslichkeitsgrenze ist n_{ZnO} das Produkt der Summe der Metallatome und des Stoffmengenanteils an Zinkatomen ($\chi_{\text{Zn}} = 1 - \chi_{\text{Al}}$). Oberhalb der Löslichkeitsgrenze ist die Stoffmenge an Formeleinheiten der Spinellphase zu subtrahieren, da für jede Formeleinheit der Spinellphase ein Zinkatom benötigt wird.

$$n_{\text{ZnO}} = \begin{cases} (1 - \chi_{\text{Al}})(n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}), & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ (1 - \chi_{\text{Al}})(n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}) - n_2, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Für $\chi_{\text{Al}} > 0,5 \text{ at\%}$ lassen sich die Gleichungen A.2, A.3 und A.4 mit dem Ziel kombinieren, das Verhältnis von n_{AlO} zur Summe $n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}$ zu finden. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze entspricht dieses Verhältnis immer χ_{Al} .

$$\frac{2n_{\text{AlO}}}{3n_{\text{AlO}} + (2 - 3\chi_{\text{Al}})(n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}})} = 0,5 \text{ at\%}, \quad \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{n_{\text{AlO}}}{n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}} = \begin{cases} \chi_{\text{Al}}, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{2 - 3\chi_{\text{Al}}}{397}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Analog zu n_{ZnO} ist n_{AlO} unterhalb der Löslichkeitsgrenze das Produkt der Summe der Metallatome und χ_{Al} . Oberhalb der Löslichkeitsgrenze ist die zweifache Stoffmenge an Formeleinheiten der Spinellphase zu subtrahieren, da für jede Formeleinheit der Spinellphase zwei Aluminiumatome benötigt werden.

$$n_{\text{AlO}} = \begin{cases} \chi_{\text{Al}}(n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}), & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \chi_{\text{Al}}(n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}) - 2n_2, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

An dieser Stelle können die Stoffmengen n_{ZnO} und n_{AlO} zur Stoffmenge n_1 der aluminiumdotierten Zinkoxidphase addiert werden. Deren Stoffmengenanteil wird mit χ_1 bezeichnet, der Stoffmengenanteil der Spinellphase mit χ_2 .

$$\chi_1 = \frac{n_{\text{AlO}} + n_{\text{ZnO}}}{n_{\text{AlO}} + n_{\text{ZnO}} + n_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{2 - 3\chi_{\text{Al}}}{\frac{399}{200} - 2\chi_{\text{Al}}}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

$$\chi_2 = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 \text{ at\%} \leq \chi_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ at\%} \\ \frac{\chi_{\text{Al}} - \frac{1}{200}}{\frac{399}{200} - 2\chi_{\text{Al}}}, & \text{wenn } 0,5 \text{ at\%} < \chi_{\text{Al}} \leq 10 \text{ at\%} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Die Massenanteile der aluminiumdotierten Zinkoxidphase w_1 und der Spinellphase w_2 sind mit den Stoffmengenanteilen über die molaren Massen der Formeleinheiten verknüpft. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze wird M_1 mit zunehmendem Aluminiumanteil reduziert, da $M_{\text{Al}} < M_{\text{Zn}}$. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze ist jedoch immer $w_1 = 1$. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze ist M_1 zwar kleiner als M_{ZnO} , aber konstant. Die Reduzierung wird bei den Berechnungen berücksichtigt (siehe auch Abschnitte 4.3 und 4.4).

$$w_1 = \frac{\chi_1 M_1}{\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2} \quad (\text{A.10})$$

$$w_2 = 1 - w_1 = \frac{\chi_2 M_2}{\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2} \quad (\text{A.11})$$

Zur Berechnung der Volumenanteile φ_1 und φ_2 werden zusätzlich die Reindichten der jeweiligen Phasen benötigt. Analog zur Reduzierung von M_1 gilt, dass auch ρ_1 unterhalb der Löslichkeitsgrenze mit zunehmendem Aluminiumanteil reduziert wird. Diese Reduzierung wird gleichermaßen berücksichtigt.

$$\varphi_1 = \frac{\frac{w_1}{\rho_1}}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}} = \frac{w_1 \rho_2}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} = \frac{\chi_1 M_1 \rho_2}{\chi_1 M_1 \rho_2 + \chi_2 M_2 \rho_1} \quad (\text{A.12})$$

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1 = \frac{w_2 \rho_1}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} = \frac{\chi_2 M_2 \rho_1}{\chi_1 M_1 \rho_2 + \chi_2 M_2 \rho_1} \quad (\text{A.13})$$

Tabelle A.1:

Stoffmengen-, Massen- und Volumenanteile der Spinellphase ($i = 2$) in Abhängigkeit vom Aluminiumanteil bei einer angenommenen Löslichkeitsgrenze in der Zinkoxidphase von $\chi_{\text{Al}} = 0,5 \text{ at\%}$.

Aluminiumanteil	Stoffmengenanteil	Massenanteil	Volumenanteil
χ_{Al}	χ_2	w_2	φ_2
[at%]	[mol%]	[wt%]	[vol%]
0	0	0	0
0,5	0	0	0
1	0,3	0,6	0,8
2	0,8	1,7	2,3
8	4,1	8,8	11,5

Nach Einsetzen der Gleichungen A.8 und A.9 in die Gleichungen A.12 und A.13 ergeben sich die Gleichungen 4.2 bzw. 4.3.

Zur Veranschaulichung sind in Tabelle A.1 Zahlenwerte für den Stoffmengen-, den Massen- und den Volumenanteil der Spinellphase bei verschiedenen Stoffmengenanteilen an Aluminium gegeben.

Anhang B Datenbearbeitung Massenspektrometrie

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Zinkoxid wird eine STA durchgeführt, bei der gasförmige Zersetzungsprodukte und desorbierende Moleküle mittels MS analysiert werden. Da sich die Rohdaten der MS nicht für eine vergleichende Darstellung eignen, werden sie bearbeitet. Dieser Anhang dient der Darstellung der einzelnen Bearbeitungsschritte. Die jeweils verwendeten Werte sind in Tabelle B.1 zusammengestellt.

Zuerst wird für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis der jeweilige Ionenstrom bei 40 °C als Konstante vom gesamten Verlauf abgezogen. Die Unterschiede im ursprünglichen Versatz stammen aus den unterschiedlichen Partialdrücken der zugehörigen Gase. Bei Fragmenten, die zum Spülgas Argon gehören, ist der Versatz besonders hoch. Aber auch nicht verdrängte Reste von Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und anderen Gasen sind deutlich vorhanden.

Anschließend werden für Masse-zu-Ladung-Verhältnisse, die keine konstante Basislinie aufweisen, lineare Korrekturen vorgenommen. Diese Korrekturen reduzieren die Ionenströme bei 900 °C ebenfalls auf null; alle zwischen 40 °C und 900 °C liegenden Ionenströme werden proportional reduziert. Die dazu erforderlichen Steigungen sind in der letzten Spalte von Tabelle B.1 gezeigt. Sie sind positiv, wenn die Ionenströme nach oben korrigiert werden. Dies gilt für alle Fragmente, deren Ionenstrom bei 40 °C einen vergleichsweise großen, ursprünglichen Versatz aufweist, deren zugehörige Gase aber zunehmend von Argon verdrängt werden. Der Partialdruck von Argon am oberen Ende des Ofenrohrs nimmt mit steigender Temperatur zu, sodass die Ionenströme der zugehörigen Fragmente negativ korrigiert werden müssen. Etwaige nichtlineare Bestandteile werden nicht korrigiert.

Danach werden alle Verläufe geglättet. Dazu wird ein gleitender Durchschnitt mit neun Punkten (bei 231 Datenpunkten) und periodischen Grenzen verwendet.

Schließlich wird jeweils der gesamte Signalverlauf mit einem Faktor multipliziert, der den visuellen Vergleich der Verläufe der Ionenströme zulässt. Die Ionenströme werden in Gruppen zusammengefasst und entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit und ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses gestapelt.

Tabelle B.1:

Zur Datenbearbeitung der Ionenströme in der MS verwendete Parameter.

	m/q	Ursprünglicher Versatz bei 40 °C [pA]	Steigung der linearen Korrektur [pA K ⁻¹]	Faktor
A	16	7,61	0,56	1/2
	17	15,61	1,00	1/7
	18	23,19	0,44	1/10
B	12	0,66		1
	22	0,15		10
	44	1,38		1/4
	32	5,40	0,59	1/3
C	13	0,15		15
	14	2,33	0,19	5
	15	0,43	0,04	2
	29	0,28		1
	30	0,18		5
	41	1,07		5
	42	0,14		30
	43	0,12		8
D	25	0,12		20
	26	0,14		3
	27	0,15		3
	28	18,00	1,49	1/4
E	37	0,54		5
	49	0,10		20
	50	0,10		5
	51	0,10		5
	52	0,09		5
	63	0,09		50
F	1	36,69	0,18	1/8
	2	4,32		1
	20	1667,50	-11,96	1/150
	36	41,91	-1,23	1/5
	38	10,27		1/2
	39	27,35		1/3
	40	8914,80	-398,98	1/900